

Armin Tippe

UNTERSUCHUNGEN AN EIS BEI TIEFEN
TEMPERATUREN

Dissertation

Berlin 1967

U N T E R S U C H U N G E N A N E I S
B E I T I E F E N T E M P E R A T U R E N

INAUGURAL - DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Armin Tippe
aus Potsdam

Eingereicht am 18. April 1966

Mündliche Prüfungen: 2. Juli 1966
5. Juli 1966
12. Juli 1966
13. Juli 1966

Berichter: Professor Dr. R. Honerjäger
Professor Dr. R. Brill

Tag der Promotion:

15. FEB. 1967



Herrn Prof. Dr. R. BRILL danke ich sehr, daß er mir die Möglichkeit gegeben hat, diese Arbeit durchzuführen. Ich bin ihm darüber hinaus für sein gleichbleibendes großes Interesse an den Versuchen und für die vielen wertvollen Anregungen und Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Für die Beratung und tatkräftige Hilfe in allen Fragen der Tieftemperaturtechnik danke ich Herrn Dr. G. KLIPPING und Herrn Ing. H. WALTER sehr herzlich.

Herrn Dr. H. DIETRICH danke ich sehr für die Überlassung der Rechenprogramme X8 und X14.

Diese Arbeit wurde im Fritz-Haber-Institut der
Max-Planck-Gesellschaft, Berlin, unter der
Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Brill
angefertigt.

I n h a l t

	Seite
Einleitung	1
A. <u>Gitterparameter von Eis I bei tiefen Temperaturen</u>	
1. Vergleich der bisher veröffentlichten Messungen	3
2. Meßmethoden und Apparatur	
2.1 Wahl des Verfahrens	5
2.2 Aufbau der Kamera	5
2.3 Justierung von Röntgenstrahl und Präparat	13
2.4 Temperaturmessung und -regelung	15
2.5 Herstellung des Eispulvers	16
2.6 Meßuhrmaßstab zur Ausmessung der Filme	19
3. Messungen	
3.1 Eichmessungen an Ruthenium	20
3.2 Eichung der Thermistoren	21
3.3 Genauigkeit der Temperaturregelung	23
3.4 Durchführung der Messungen an Eispulver	25
4. Ergebnisse und Auswertung	29
5. Diskussion des Ergebnisses	34
B. <u>Über den Piezoeffekt an Eis I</u>	
1. Problematik	39
2. Experimentelles	
2.1 Züchtung der Kristalle	44
2.2 Die BERGMANN'sche Stimmgabelmethode	45
2.3 Spezielle Ausführung der Nachweismethode	45
3. Messungen und Diskussion des Ergebnisses	50
Anhang	54
Zusammenfassung	56
Literaturverzeichnis	57

Einleitung

Obwohl Eis als Forschungsobjekt die Wissenschaft schon lange beschäftigt, sind bis heute eine Reihe von Fragen noch nicht völlig geklärt. In seiner Arbeit "Zur Kenntnis der Struktur des Eises" ¹⁾ hat BRILL auf einige dieser offenen Probleme, die speziell bei der Struktur- aufklärung des Eiskristalles aufgetreten sind, hingewiesen. Bevor einige dieser Fragen im einzelnen untersucht werden, sollen einleitend die wichtigsten der bisher veröffentlichten Forschungsergebnisse zusammengefaßt werden.

Unter normalen Druckverhältnissen kann Eis in drei verschiedenen Strukturmodifikationen existieren: ¹⁾²⁾

- a. Hexagonales Eis vom Wurtzittyp (Eis I)
- b. Kubisches Eis vom Diamantgittertyp (Eis I_c)
- c. Amorphes Eis

Das hexagonale Eis I ist das gewöhnliche Eis, das man durch Abkühlen von Wasser unter den Gefrierpunkt erhält. Kubisches Eis I_c erhält man durch kondensieren von Wasserdampf bei Temperaturen zwischen -120°C und -140°C. Es enthält stets einen Anteil von Eis I, der mit steigender Temperatur zunimmt. Amorphes Eis kondensiert bei Temperaturen unter -140°C. Erwärmt man amorphes Eis über -140°C, so wandelt es sich in Eis I_c um. Bei weiterer Erwärmung bleibt Eis I_c metastabil bis -80°C und wandelt sich dann in Eis I um. Diese Umwandlungen sind irreversibel, d.h. durch Abkühlung von Eis I unter -120°C ist es nicht möglich, kubisches oder amorphes Eis zu erhalten. Ein Nebenergebnis der vorliegenden Arbeit besteht darin, daß Eis I auch bei sehr tiefen Temperaturen (bis -260°C) keine Änderung der Struktur mehr erfährt.

Neben diesen drei Modifikationen existieren von Eis nach BRIDGMAN ³⁾ noch sechs verschiedene Strukturen, die aber nur bei sehr hohen Drucken stabil sind. Ein übersichtliches Diagramm dieser Modifikationen findet sich bei BRILL ¹⁾.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem hexagonalen Eis I. Die Kristallstruktur von Eis I wird in den zusammenfassenden Arbeiten von BRILL ¹⁾ und LONSDALE ⁴⁾ ausführlich diskutiert. Danach ist jedes O-Atom tetraedrisch in einem Abstand von $2,76 \text{ \AA}$ von vier Nachbarn umgeben. Für die Lage der H-Atome gelten die BERNAL-FOWLER Regeln ⁵⁾:

- a. Die H-Atome liegen auf der Verbindungslinie benachbarter O-Atome.
- b. Auf jeder Bindung befindet sich nur ein H-Atom.
- c. Es befinden sich jeweils zwei H-Atome in der Nähe ($0,99 \text{ \AA}$) eines O-Atoms; die Wassermoleküle bleiben damit erhalten.

Da experimentell ⁶⁾ für Eis eine Nullpunktsentropie festgestellt wurde, hat PAULING ⁷⁾ die Hypothese des "half-hydrogen-model" aufgestellt. Danach gibt es unter Beachtung der BERNAL-FOWLER Regeln $(3/2)^N$ Möglichkeiten, die H-Atome im Gitter anzuordnen (N =Zahl der Moleküle). Nach PAULING friert nun der Kristall in einer dieser möglichen Anordnungen ein und behält daher auch bei tiefen Temperaturen einen bestimmten Grad an Unordnung, der einer Nullpunktsentropie von $S_0 = k \ln(3/2)^N = 0,81 \text{ cal/Grad Mol}$ entspricht. Dieser Wert stimmt mit den Versuchen von GIAUQUE und STOUT ⁶⁾ überein. Ferner stehen die Ergebnisse von WOLLAN, DAVIDSON und SHULL ⁸⁾ und PETERSON und LEVY ⁹⁾ in keinem Widerspruch zur Hypothese von PAULING.

A. Gitterparameter von Eis I bei tiefen Temperaturen

1. Vergleich der bisher veröffentlichten Messungen

Im Temperaturbereich zwischen 0°C und -180°C liegen eine Reihe von Messungen der Gitterparameter von Eis I vor. Die wichtigsten Ergebnisse sollen hier noch einmal kurz in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben werden.

Tabelle 1
(Zusammenstellung nach LONSDALE ⁴⁾)

Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	a($\text{\AA}$)	c($\text{\AA}$)	c/a	Autor
0	$4,5227 \pm 0,0014$	$7,3671 \pm 0,0012$	1,629	MEGAW
-46	$4,5163 \pm 0,0005$	$7,3477 \pm 0,0009$	1,627	TRUBY
-66	$4,5177 \pm 0,0014$	$7,353 \pm 0,0035$	1,628	MEGAW
-110	$4,493 \pm 0,004$	$7,337 \pm 0,006$	1,632	BLACKMAN und LISGARTEN
-185	4,479	7,308	1,632	VEGARD und HILLESUND

Tabelle 2
(Ergebnisse von LA PLACA und POST ¹⁰⁾)

Temp. ($^{\circ}\text{C}$)	a($\text{\AA}$)	c($\text{\AA}$)	c/a
- 10	4,5190	7,3616	1,6291
- 20	4,5169	7,3570	1,6288
- 40	4,5128	7,3500	1,6287
- 60	4,5088	7,3440	1,6289
- 80	4,5052	7,3388	1,6290
-100	4,5021	7,3344	1,6291
-120	4,5001	7,3304	1,6289
-140	4,4990	7,3267	1,6285
-160	4,4961	7,3233	1,6288
-180	4,4948	7,3201	1,6286

Beide Tabellen stimmen in wesentlichen Punkten nicht überein. Betrachtet man das Achsenverhältnis c/a , das bei exakt tetraedrischer Anordnung der O-Atome den Wert 1,633 haben müßte, so deuten die Werte von Tabelle 1 auf eine Temperaturabhängigkeit dieses Verhältnisses hin, während LA PLACA und POST ein konstantes, vom Idealwert abweichendes Achsenverhältnis erhalten. Da sich die Tabelle 1 aus nur fünf Werten verschiedener Autoren zusammensetzt, die zum Teil verschiedene Methoden benutzt haben, ist man geneigt, dem Ergebnis der ausführlichen Messungen von LA PLACA und POST mehr Gewicht beizumessen. Diese Ansicht wird noch verstärkt, wenn man aus den Tabellenwerten die linearen Ausdehnungskoeffizienten α_a und α_c senkrecht bzw. parallel zur c-Achse berechnet und mit den direkten Messungen dieser Größen ¹¹⁾ vergleicht (siehe Tabelle 5).

Alle unter ¹¹⁾ aufgeführten direkten Messungen von α_a und α_c ergeben bei fallenden Temperaturen eine Verkleinerung der Ausdehnungskoeffizienten, dabei ist α_a etwa gleich α_c .

Die Werte von Tabelle 1 stehen dazu in starkem Widerspruch. Danach nimmt α mit fallender Temperatur zu und es gilt $\alpha_a > \alpha_c$.

LA PLACA und POST bestätigen im wesentlichen die direkten Messungen. Diese Autoren weisen allerdings auf eine Anomalie des Parameters a im Temperaturbereich zwischen -100°C und -130°C hin. In diesem Temperaturbereich bleibt nach ihren Angaben a konstant. α_a macht daher in diesem Bereich einen Sprung, der von den Autoren nicht erklärt werden kann.

Eine Nachprüfung der vorliegenden Ergebnisse erscheint daher notwendig. Es war wünschenswert, bei dieser Gelegenheit den Meßbereich nach tieferen Tempera-

turen hin auszudehnen. Daß solche Messungen bisher noch nicht vorliegen, resultiert wohl aus den experimentellen Schwierigkeiten, die bei Versuchen mit flüssigem Helium auftreten. Im folgenden werden Messungen beschrieben, aus denen man die Gitterparameter von Eis I bis zur Temperatur von -260°C entnehmen kann.

2. Meßmethode und Apparatur

2.1 Wahl des Verfahrens

Genauere Messungen von Gitterkonstanten mit Röntgenstrahlen kann man sowohl an Einkristallen als auch mit polykristallinem Material durchführen. Weiterhin hat man bei der Wahl der Meßmethode zwischen einer Registrierung der Beugungsreflexe durch Zählrohranordnung oder Film zu entscheiden. Da der relative Fehler der zu messenden Gitterparameter höchstens $1 \cdot 10^{-4}$ betragen sollte - das entspricht der Genauigkeit der Messungen von LA PLACA und POST - stehen prinzipiell auch alle oben angedeuteten Methoden zur Wahl (siehe ¹²⁾). Die Entscheidung für das Debye-Scherrer Verfahren mit Filmaufzeichnung hat daher allein technische Gründe. Besondere Vorteile bietet dieses, im apparativen Aufbau einfache Verfahren, für Messungen bei tiefen Temperaturen. Es sei dabei an das notwendige Vakuum und an die Präparatjustierung erinnert.

2.2 Aufbau der Kamera

Um Gitterparameter bei Raumtemperatur mit einem relativen Fehler von weniger als $1 \cdot 10^{-4}$ zu bestimmen, muß man eine Präzisionskamera verwenden. Soll in einer sol-

chen Kamera jedoch das Präparat zusätzlich auf tiefe Temperaturen abgekühlt werden, so ist dies nur mit einem wesentlich höheren technischen Aufwand möglich.

Die eigentliche zylindrische Pulverkamera wurde in Anlehnung an die Ausführungen bei PARRISH und CISNEY¹³⁾ und KLEMS¹⁴⁾ entworfen. Insbesondere wurden für das Kollimatorsystem die Berechnungsprinzipien von PARRISH und CISNEY zugrunde gelegt. Der Film wurde nach der Methode von STRAUMANIS¹⁵⁾ in asymmetrische Lage zum Röntgenstrahl gebracht. Erst diese Anordnung hat die Filmaufzeichnung der Reflexe zu einer Präzisionsmethode gemacht.

Die Möglichkeit der Einstellung jeder beliebigen Temperatur zwischen 10°K und 270°K war eine der wichtigsten Forderungen an die weitere technische Entwicklung dieses Kameratyps als Tieftemperaturkamera.

Zur Erfüllung dieser Forderung wurde nach dem von KLIPPING¹⁶⁾ angegebenen Kühlverfahren die Kamera direkt auf die Vorratskanne für flüssiges Helium gebracht. Fig.1 zeigt das Schema des experimentellen Aufbaues.

Flüssiges Helium wird aus der Vorratskanne (1) mit Hilfe einer rotierenden Vakuumpumpe (12 rechts von der He-Kanne) durch den Probenraum (4) gesaugt. Das Präparat (5) und die der Temperaturmessung und -regelung (s.2.4) dienenden Thermistoren (7) werden also vom verdampften Kältemittel umspült. Die Stärke dieses Gasstromes und damit die Temperatur des Präparates wird durch ein Magnetventil (9) mit Bypass (10) über ein elektrisches Regelgerät (11) gesteuert. Der Regelmechanismus wird unter 2.4 beschrieben.

Der Raum zwischen dem äußeren Kameragehäuse (3) und

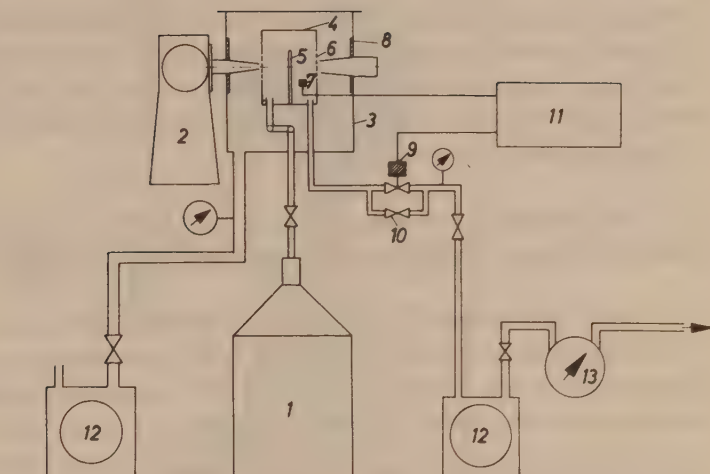


Fig.1

Schema des experimentellen Aufbaues

- | | |
|-------------------|-----------------------|
| 1 He-Vorratskanne | 8 Film |
| 2 Röntgenröhre | 9 Magnetventil |
| 3 Kameragehäuse | 10 Bypassventil |
| 4 Probenraum | 11 Elektr. Regelgerät |
| 5 Präparat | 12 Vakuumpumpen |
| 6 Mylar-Fenster | 13 He-Gaszähler |
| 7 Thermistor | |

dem Probenraum (4) ist bei Tieftemperaturmessungen zu evakuieren, und zwar genügt für die Wärmeisolierung des Kühlteils bereits ein Vakuum $< 10^{-3}$ Torr. Im Betrieb wirken die kalten Flächen des Kühlteils (siehe Fig.2) zusätzlich als Kryopumpe, und man erreicht innerhalb von einigen Minuten ein Vakuum von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Torr, das auch beim Betrieb aufrecht erhalten bleibt. Es ist jedoch nicht möglich gewesen, die Vakuumpumpe während eines Versuches abzuschalten.

Die technischen Einzelheiten des Aufbaues der Tieftemperaturkamera selbst sind aus Fig.2 zu entnehmen.

Aus Gründen der Justierung des Präparates (siehe 2.3) und der gleichmäßigen Schwärzung der Debye-Scherrer Linien mußte das Präparat (11) um die Kameraachse drehbar angeordnet werden. Wesentlich für die spätere Genauigkeit der Aufnahmen ist hierbei, daß diese Drehachse auch tatsächlich mit der Kameraachse übereinstimmt (siehe 3.1). Das wurde dadurch erreicht, daß das Kameragehäuse (6) aus einem Stück gedreht wurde und sämtliche Bohrungen bei derselben Einstellung des Gehäuses in der Drehbank vorgenommen wurden. Ein Nadellager (16) und ein Kugellager (17) sorgen für eine genaue Einhaltung der Drehachse und für eine Drehung mit geringer Reibung. Über die Antriebswelle (3) konnte ein Synchronmotor der Firma Dunker angeschlossen werden. Die Zeit für eine Umdrehung betrug damit 8 1/2 Minuten.

Die Radialdichtungsringe (4) schließen das Innere der Kamera an der Drehachse gegen den Außendruck vakuumdicht ab. Es handelt sich dabei um Simmerringe der Firma K.Freudenberg in Weinheim.

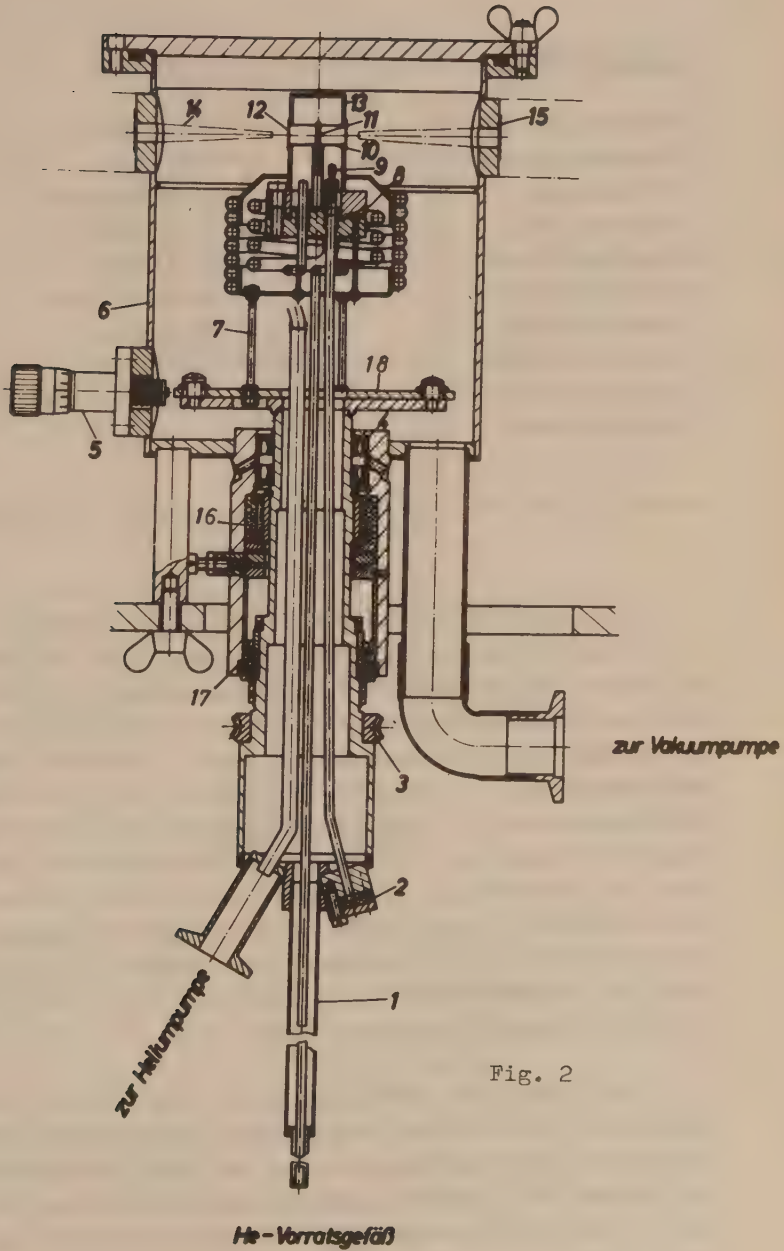


Fig. 2

Zu Fig.2: Aufbau der Tieftemperaturkamera

1 Vakuummantelheber	10 Probenraum
2 Ausgang der Thermistor- zuleitungen	11 Präparat
3 Antriebswelle	12 Mylar-Fenster
4 Dichtungsringe	13 Al-Kappe
5 Justierschraube	14 Kollimator
6 Kameragehäuse	15 Mylar-Fenster
7 Edelstahlstifte	16 Nadellager
8 Indiumdichtung	17 Kugellager
9 Thermistoren	18 verschiebbarer Teller

Das innere Edelstahlrohr des Vakuummantelhebers (1) stellt die Zuleitung für das Kältemittel dar. Nachdem das Helium den Probenraum (10) durchströmt hat, wird es über zwei konzentrisch um die Zuleitung angeordnete Rohrspiralen zur Heliumpumpe (12 Fig.1) geleitet. Durch die Formgebung ist erreicht, daß sowohl für die Kältemittelzuleitung als auch für den Probenhalter ein Strahlungsschutz gegeben ist. Damit ein Probenwechsel möglich ist, ist die die Probe umgebende Kappe (siehe Fig.3) an den Kühlteil angeflanscht. Als Dichtungsmaterial wurde 1mm starker Indiumdraht (8) verwendet. Da Indium noch bei tiefen Temperaturen plastisch bleibt, eignet es sich sehr gut für diesen Zweck.

Fig.3 zeigt die Probenanordnung noch einmal gesondert. Die das Eispulver enthaltende Kapillare (3) wird von einer Kappe umschlossen, die aus drei Teilen besteht. Der untere Teil ist der eigentliche Probenhalter (6). Er ist aus Kupfer gefertigt. An ihn schließt sich das

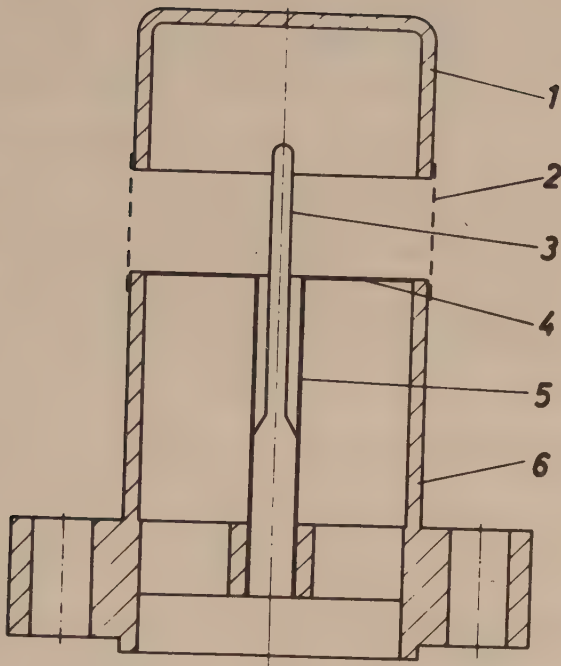


Fig. 3

Probenhalter mit Kappe

1 Al-Kappe

2 Mylar-Fenster

3 Kapillare

4 Kupferfolie

5 Cu-Röhrchen

6 Probenhalter
(Kupfer)

zylindrische Röntgenfenster (2) an. Den oberen Abschluß bildet eine leichte Aluminiumkappe (1), die von dem Fenster getragen wird. Da bei entsprechend tiefen Temperaturen das Präparat von einem Flüssigkeits-Gas Gemisch umspült wird, ist dafür zu sorgen, daß kein flüssiges Helium in den Bereich der Röntgenstrahlen gelangt. Daher teilt eine dünne Kupferfolie (4) den von der gesamten Kappe umschlossenen Raum (Probenraum) in zwei Teile. Eventuell noch vorhandenes flüssiges Helium verdampft also im unteren Teil des Probenraumes. Damit trotzdem ein guter Wärmeaustausch zwischen beiden Teilen gewährleistet ist, wurde die Folie an einer Stelle durchlöchert.

Der Probenhalter (6) ist zur Aufnahme eines Kupferröhrchens (5) mit einer Bohrung versehen, deren Richtung mit der vertikalen Achse der Probenanordnung zusammenfällt.

In dieses Röhrchen wird die Kapillare so eingefüllt, daß nur ihre Spitze in den oberen Teil des Probenraumes hineinragt. Durch Vakuumkitt wird die Kapillare im Röhrchen befestigt. Durch diese Anordnung wurde einmal erreicht, daß das Präparat grob vorzentriert ist, und zum anderen wird die Kapillare vor mechanischen Belastungen geschützt.

Das ringförmige Fenster für die Röntgenstrahlen (2) besteht aus einer 12,7 μ m starken Mylar-Folie. Diese Folie wurde bei 140°C mit einem aralditähnlichen Klebemittel (Versamid 140 und Epoxydharz BN710; Schering) an die Metallteile geklebt. Auch die sich überlappenden Enden der Folie wurden auf diese Art zusammengefügt. In Vorversuchen hatte es sich gezeigt, daß diese Fenster auch noch bei tiefen Temperaturen gegen den Druck von einer Atmosphäre vakuumdicht blieben. Es zeigte sich

weiterhin, daß auch mehrere Temperaturzyklen - abkühlen und aufwärmen hintereinander - von dem Fenster ohne Schaden überstanden wurden. Auch die Kollimatoren (14 Fig.2) wurden durch solche Mylar-Fenster (15 Fig.2) gegen den Außendruck vakuumdicht abgeschlossen.

Der Röntgenfilm befindet sich wie üblich an der Innenwand des Kameragehäuses und damit stets auf Raumtemperatur. Da am Anfang einer jeden Messung die Kamera bei eingelegtem Film geöffnet werden muß, wurde der Film in eine Tasche aus schwarzer Folie gesteckt. Damit der Film an der Innenwand des Kameragehäuses genau anliegt, konnten seine Enden beim Einlegen in die Kamera in Richtung der Äquatorlinie des Flimzylinders auseinandergespreizt werden.

2.3 Justierung von Röntgenstrahl und Präparat

Der Versuchsaufbau erforderte zwei Justiertvorgänge.

- a. Justierung des Röntgenstrahls auf das feststehende Kollimatorsystem.
- b. Justierung des Präparates auf den Schnittpunkt von Kameraachse und Röntgenstrahl.

Zu a. Da während des Versuches die Kamera mit der Vorratskanne für flüssiges Helium drehbar und gasdicht verbunden ist, war es notwendig, die Röntgenröhre in bezug auf die feststehende Drehachse der Kamera justierbar anzuordnen. So wurde das Röhrengehäuse (Firma C.M.Müller, Hamburg) auf eine Justiertevorrichtung gebracht, die es ermöglichte, daß die erforderlichen Translations- und -Drehbewegungen um

zu einander senkrecht stehende Achsen ohne Schwierigkeiten ausgeführt werden konnten. Bei der Justierung wurde bei vorgegebener Spannung und Stromstärke auf maximale Röntgenintensität durch das Kollimatorsystem eingestellt. Beobachtet wurde mit einem Fluoreszenzschirm.

Zu b. Setzt man voraus, daß die Drehachse mit der Kameraachse übereinstimmt, so kann trotzdem das im Probenraum nur grob zentrierte Präparatstäbchen exzentrisch zur Drehachse stehen. Es war daher notwendig, den Kühlkopf auf einem in alle Richtungen senkrecht zur Drehachse verschiebbaren Teller (18 Fig.2) anzuordnen und ihn durch Federdruck gegen die Unterlage zu fixieren. Durch eine von außen zugängliche Justierschraube (5 Fig.2) war es möglich, eine solche Verschiebung auch bei tiefen Temperaturen durchzuführen.

Da der Schwächungskoeffizient von Eis in bezug auf Röntgenstrahlen zu gering ist, um eine Justierung mit dem Röntgenstrahl selbst durchzuführen, wurde unter Verwendung eines Fernrohres mit sichtbarem Licht justiert. Es war damit möglich, bei einer Drehung um 360° die Exzentrizität des Präparates auf einen Wert kleiner als 0,02mm zu bringen. Zur Kontrolle wurde auch während der Versuche, bei kurzer Unterbrechung der Belichtung, die Justierung überprüft. Nachjustierungen sind jedoch nicht notwendig geworden.

2.4 Temperaturmessung und -regelung

Die Temperaturmessung und -regelung wurde in Anlehnung an eine Arbeit von KLIPPING, VETTERKIND und WALENTOWITZ¹⁷⁾ durchgeführt. Da der elektronische Aufbau übernommen wurde, braucht auf ihn im einzelnen nicht eingegangen zu werden.

Als Temperatur-Meßfühler fanden Thermistoren vom Typ IG904-125 K-H-T2 (I) und LO904 3 MEG-H 2-T2 (II) der Firma Keystone Carbon Company¹⁸⁾ Verwendung. Sie haben Kennlinien, die es gestatten, über den Regelmechanismus zwischen 4,2°K und 270°K jede beliebige Temperatur an der Probe einzustellen und zu messen.

Im folgenden sei das Prinzip des Regelvorganges kurz erläutert. Der Thermistor ist Glied einer gleicharmigen Wheatstone-Brücke. Bei einer eingestellten Solltemperatur habe er einen Widerstand R_x . In der Brücke liegt ferner ein veränderlicher Widerstand R_N . Sie ist abgeglichen, wenn $R_N = R_x$ ist. Weicht R_x von R_N ab, so ist eine bestimmte Brückennullspannung gegeben. Eine elektronische Anordnung sorgt nun dafür, daß die Öffnungszeit des Magnetventils (9 Fig.1), das den Heliumdurchsatz durch den Probenraum steuert, innerhalb einer vorgegebenen Öffnungsfrequenz proportional zur Abweichung von der Solltemperatur gesteuert wird.

Zur Eichung der Thermistoren wurde der Meßfühler eines Dampfdruckthermometers an die Stelle des Präparates im Probenraum gebracht. Durch dieselbe Brückenschaltung, die auch für die Temperaturregelung benutzt wurde, konnten die zu den jeweiligen Eichtemperaturen gehörenden Widerstandswerte der Thermistoren bestimmt werden. Diese Widerstandswerte geben also nicht die Temperatur des Thermistors wieder, sondern die Temperatur am Ort der

Probe, die allein interessiert. Eine direkte Eichung der Thermistoren ist auf diese Art in den Temperaturbereichen 5°K bis 14°K , 27°K bis 64°K und 115°K bis 138°K nicht möglich, da für diese Bereiche keine Eichsubstanzen zur Verfügung stehen. Wie im Abschnitt 3 näher gezeigt wird, muß man sich hier mit extrapolierten Werten behelfen.

2.5 Herstellung des Eispulvers

Beim Entwurf der Kamera wurde von vornherein davon ausgegangen, das Eispräparat als Pulver in eine Glaskapillare einzuschließen. Fast alle Autoren, die bisher mit Eispulver Beugungsversuche durchgeführt haben, stellten sich die Proben durch Kondensation von Wasserdampf an kalten Flächen her. Bei einer Anwendung dieser Methode zum Bau einer Debye-Scherrer Kamera für tiefe Temperaturen treten jedoch zusätzliche technische Komplikationen auf. Es wurde daher eine Technik entwickelt, hinreichend feinkristallines Eis außerhalb der Kamera in Glaskapillaren von 0,01mm Wandstärke und 0,3mm Durchmesser zu bringen und anschließend die gefüllte Kapillare in die Kamera einzubauen. Dabei wurde der Probenraum (Fig.3) mit eingebauter Kapillare so in ein mit flüssigem Stickstoff gefülltes Dewargefäß gebracht, daß die Öffnung der Kapillare von oben zugänglich blieb. Die Aluminiumkappe (1 Fig.3) des Probenraumes liegt dabei auf dem Boden des Dewargefäßes auf. Der Flüssigkeitsspiegel des Stickstoffs wurde so reguliert, daß keine Flüssigkeit in die Kapillare fließen konnte. Mit Hilfe von 0,1mm starken Glasfäden wurde nun das Eispulver in die Kapillare eingeschoben. Da das Dewargefäß nicht verspiegelt war, konnte von außen durch die Glaswände des Dewargefäßes und durch die Mylar-Fenster (2 Fig.3) des Probenraumes hindurch beobachtet werden, wann die Ka-

pillare gefüllt war. Allerdings ist diese Beobachtung nicht genau genug, um festzustellen, ob der ganze Querschnitt der Kapillare gleichmäßig mit Eispulver ausgefüllt ist. Diese Frage konnte immer erst nach Einbau des Probenraumes in die Kamera mit Hilfe des Justierrohres (siehe 2.3) geklärt werden. Stellte es sich dabei heraus, daß die Kapillare nur unvollkommen gefüllt war, so mußte der Versuch abgebrochen und die Kapillare neu gefüllt werden.

Bei der Herstellung des Eispulvers wurden zunächst zwei verschiedene Methoden nebeneinander benutzt:

- a. Größere Eisstücke, die aus dreifach destilliertem Wasser hergestellt wurden, werden im Porzellanmörser bei etwa -150°C pulverisiert.
- b. Dreifach destilliertes Wasser wird in reinem Äther gelöst. Bei schneller Abkühlung dieser Lösung auf ca. -50°C fällt das Wasser als feinkristalliner Niederschlag aus. Dieser Niederschlag wird sofort abfiltriert, da bei längerem Verbleiben des Niederschlages im Äther die Kristallite größer werden. Das abfiltrierte Eispulver wird dann bei -195°C in die Glaskapillare gebracht.



Fig.4a (siehe Text)

Fig.4a zeigt eine Aufnahme von Eispulver, das durch Methode a. gewonnen wurde.



Fig.4b (siehe Text)

Bei Fig.4b wurde das Präparat nach Methode b. erhalten. Während des Versuches wurde in beiden Fällen das Präparat um ca.90 Grad geschwenkt. Man erkennt, daß sich die beiden auf verschiedene Art gewonnenen Präparate in der Größe der Kristallite unterscheiden. Da sich auch durch langes und sorgfältiges Zerstoßen der Eiskristalle im Mörser die Aufnahme 4a nicht wesentlich verbessern ließ, wurde für die späteren Aufnahmen das Eispulver hauptsächlich nach der zweiten Methode gewonnen. Es war lediglich weiterhin von Interesse, ob die Gitterparameter von der Herstellung der Eisprobe abhängen (siehe dazu Abschnitt4).

Eine Schwierigkeit, die man bei dieser Art der Herstellung des Präparates zu überwinden hat, liegt im Beschlagen der Röntgenfenster durch die Luftfeuchtigkeit während des Einbaues des Probenraumes in die Kamera. Eine weitere mögliche Verunreinigung der Fenster kann schon beim Einfüllen des Eispulvers in die Kapillare eintreten. Der Probenraum befindet sich wie oben beschrieben zu diesem Zweck in flüssigem Stickstoff. Die Verunreinigungen des Stickstoffs, meistens Eiskristalle, können also ungehindert an die Mylar-Fenster heran. Verhindert wurden diese unerwünschten Eisbeschläge der Röntgenfenster auf zweierlei Weise. Einmal wurden die Fenster schon während des Einfüllens des Eispulvers in die Kapillare durch eine zusätzliche Kappe aus dünner

Mylar-Folie geschützt. Diese Kappe konnte man dann bei eingebautem Probenraum leicht wieder abnehmen. Zum anderen wurde die Kamera während des Einbaues des Probenraumes mit gut getrocknetem CO_2 -Gas gefüllt. Das zunächst entstehende feste CO_2 - der Probenraum befindet sich auf ca. -190°C - verdampft schnell und der Rest wird dann bei geschlossener Kamera abgepumpt.

2.6 Meßuhrmaßstab zur Ausmessung der Filme

Zur Ausmessung der Linienabstände auf den Filmen wurde nach einer Arbeit von WEYERER ¹⁹⁾ ein sogenannter Meßuhrmaßstab gebaut.

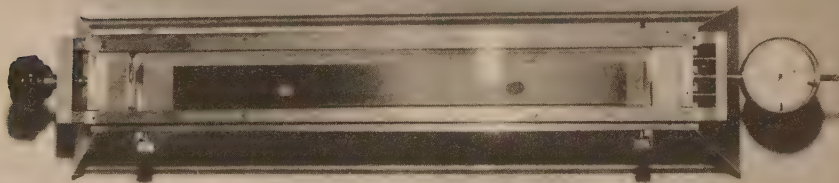


Fig.5 Meßuhrmaßstab

Fig.5 zeigt eine Fotografie des benutzten Meßgerätes. Der Film wird auf einer Milchglasscheibe befestigt, die von unten her beleuchtet werden kann. Der Präzisions-Glasmaßstab (von der Firma A.Saß, Berlin) ist nun direkt über dem Film verschiebbar angeordnet. Durch zwei Stellschrauben kann man die Filmlage so justieren, daß die Bewegung des Maßstabes parallel zur Äquatorlinie der Debye-Scherrer Linien erfolgt. Die Größe einer solchen

Verschiebung kann auf einer Meßuhr mit 1/100mm-Einteilung abgelesen werden. Da es nach dem Prinzip des Verfahrens von Straumanis nur auf den Abstand der Linien zueinander ankommt, wurden die Lagen der einzelnen Reflexe relativ zu einer willkürlich gewählten Nullmarke bestimmt. Die auszumessende Linie wurde dabei auf die Mitte zwischen zwei Markierungsstrichen der Millimeter-einteilung eingestellt. Über die Genauigkeit dieser Messungen, die von der Linienbreite und der mehr oder weniger gleichmäßigen Schwärzung der Linien abhängt, wird im Abschnitt 4 noch diskutiert werden.

Es mußte besonders darauf geachtet werden, daß während der Ausmessung eines Filmes die Temperatur konstant blieb, da bei Temperaturschwankungen von wenigen Grad leicht Fehlmessungen bis zu 0,05mm auftreten konnten, die auf die Wärmeausdehnung des metallischen Rahmens des Gerätes zurückzuführen sind. Beobachtet wurden die Linien durch eine Lupe.

3. Messungen

3.1 Eichmessungen an Ruthenium

Die ersten Aufnahmen mit der Kamera dienten der Überprüfung der Meßgenauigkeit. Zu diesem Zweck wurden bei Zimmertemperatur Debye-Scherrer Diagramme von feinem und sehr reinem Rutheniumpulver (von der Firma Heraeus) angefertigt. Da Präzisionsmessungen der Gitterparameter von Ruthenium vorliegen ²⁰⁾, konnten die durch die eigenen Messungen erhaltenen Zellparameter mit den genauen Literaturwerten verglichen werden. Fig.6 zeigt eine solche Aufnahme. Die Indizierung der Linien wurde einer Arbeit von MOONEY ²¹⁾ entnommen.



Fig.6 Debye-Scherrer Diagramm von Ruthenium

Bei der Auswertung dieser Filme wurden für die Gitterparameter a und c von Ru die Werte $a=2,7040 \text{ \AA}$ und $c=4,2819 \text{ \AA}$ bestimmt. Da in der Literatur die Werte $a=2,70389 \text{ \AA}$ und $c=4,28168 \text{ \AA}$ angegeben werden, kann man im Rahmen der Meßgenauigkeit (siehe 3.3) von Übereinstimmung sprechen. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Kameraachse tatsächlich mit der Drehachse des Präparates übereinstimmt.

3.2 Eichung der Thermistoren

Wie aus Abschnitt 2.4 hervorgeht, setzt die Temperaturregelung und -messung eine sorgfältige Eichung der Thermistoren voraus. Als Füllgas für das zur Eichung verwendete Dampfdruckthermometer wurden je nach Temperaturbereich C_2H_6 , C_2H_4 , CH_4 , O_2 , N_2 , Ne und H_2 benutzt. Die Edelgas GmbH Düsseldorf liefert diese Gase extrem rein.

In Fig.7 und Fig.8 sind die so erhaltenen Eichkurven für beide Thermistoren wiedergegeben.

In erster Näherung läßt sich die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes R von Thermistoren durch die Formel

$$R=R_0 \cdot e^{A/T}$$

T =absolute Temperatur

A und R_0 sind Konstanten

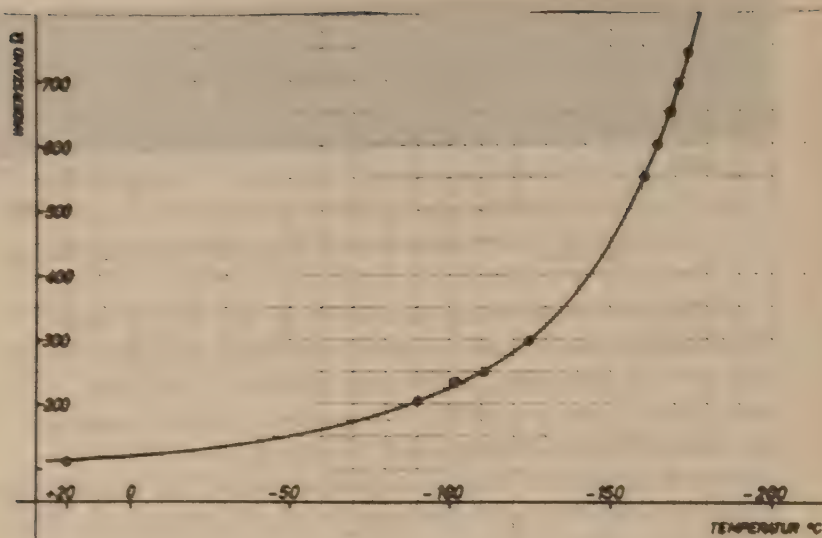


Fig.7

Eichkurve für Thermistor I

ausdrücken ¹⁸⁾. Trägt man also $\ln R$ über $1/T$ auf, so sollten sich Geraden ergeben. Fig.9 für Thermistor I und Fig. 10 für Thermistor II zeigen eine gute Übereinstimmung mit diesem Gesetz. Lediglich Thermistor I zeigt bei höheren Temperaturen eine Abweichung. Für diesen Bereich wurden daher die Temperaturen aus Fig.7 entnommen. Alle übrigen Werte wurden aus den Geraden der Fig.9 und Fig.10 bestimmt.

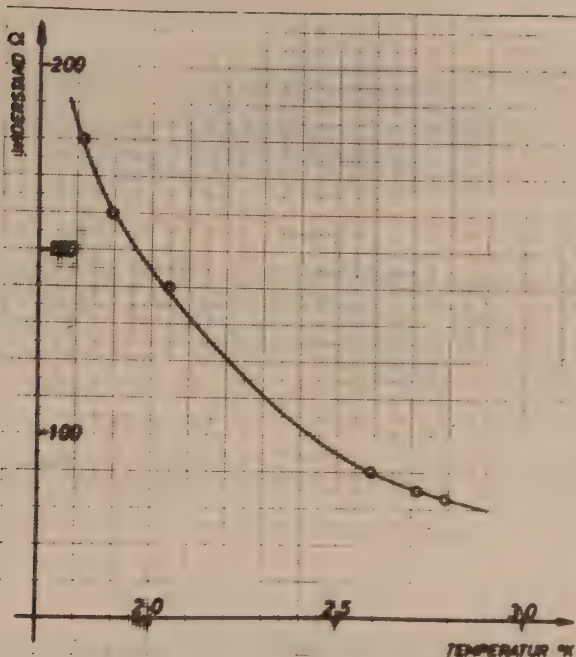


Fig.8
Eichkurve für Thermistor II

3.3 Genauigkeit der Temperaturregelung

Die Genauigkeit der einzelnen Eichpunkte wurde durch wiederholte Messungen überprüft. Dabei stellte sich heraus, daß die Werte im Mittel auf $\pm 0,3$ Grad reproduzierbar waren. Dieser Fehler ist im wesentlichen auf das Dampfdrucksystem zurückzuführen. Da hier das Manometer durch Vakuumschlauch mit dem Meßfühler verbunden war, konnten kleine Verunreinigungen der Eichgase nicht ganz vermieden werden. Bei den Temperaturen, die

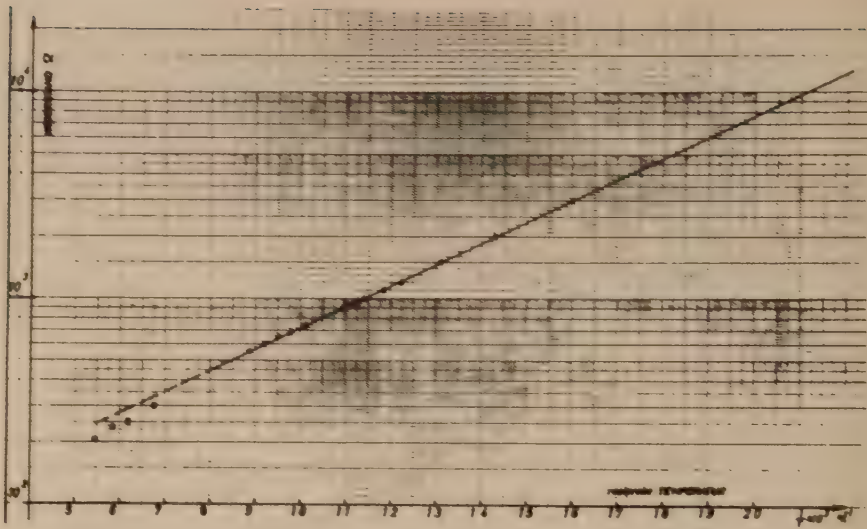


Fig.9 (siehe Text)

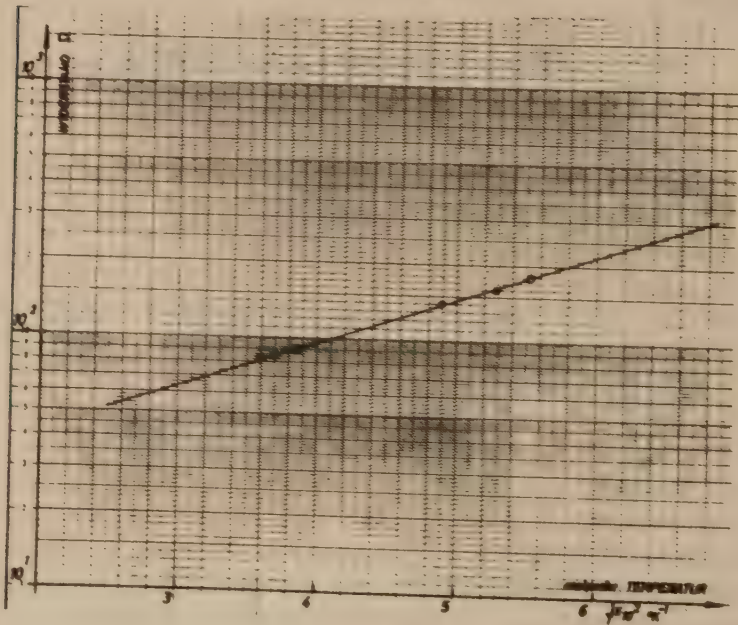


Fig.10 (siehe Text)

aus den Dampfdruckkurven von Ne und H_2 bestimmt wurden, ist dieser Fehler wegen der Steilheit der Kurven geringer. Die eigentliche Temperaturkonstanz einer Regelein-
stellung ist dem gegenüber bis auf den Temperaturbe-
reich unter $30^\circ K$ wesentlich besser. Die Schwankungen des
Thermistorwiderstandes lagen während eines Versuches
im allgemeinen bei 1%, entsprechend einer Temperaturschwankung von etwa $1/100^\circ K$, lediglich bei Temperaturen unter $30^\circ K$ traten Schwankungen bis zu 2% auf. Diese Widerstandsänderungen lassen sich dadurch erklären, daß bei den tiefen Temperaturen mitgerissene Flüssigkeitströpfchen im unteren Teil des Probenraumes stoßweise verdampfen. Die maximalen Temperaturschwankungen liegen aber auch dabei innerhalb von $\pm 0,3$ Grad. Für die Bestimmung der Gitterparameter ist die so erzielte Temperaturkonstanz völlig ausreichend.

3.4 Durchführung der Messungen an Eispulver

Da die Methode nach STRAUMANIS als Absolutmethode keine Eichlinien bekannter Substanzen verwendet, hat man mögliche Fehlerquellen sorgfältig aus der Versuchsanordnung zu entfernen. Als solche Fehlerquellen kommen neben der schon behandelten Exzentrizität der Probe noch Absorption, Brechung, Filmschrumpfung und ungenaue Kenntnis des Filmradius in Frage. Von der stets vorhandenen Divergenz des Röntgenstrahles soll wegen der Kleinheit eines dadurch verursachten Fehlers abgesehen werden.

Durch die asymmetrische Filmanordnung erhält man nun genaue Kenntnis der Größe des Filmradius und korrigiert gleichzeitig die Filmschrumpfung. Durch eine Arbeit von STRAUMANIS ²²⁾ wird im Prinzip die allgemeine Annahme widerlegt, daß sich die Linienverschiebung

durch Brechung wegen der großen Anzahl der Kristallite im Pulverpräparat im Mittel heraushebt. Wegen der Absorption nimmt die Röntgenintensität im Präparat von außen nach innen ab, und daher kann sich die stärkere Brechung an der Oberfläche des Präparates nicht herausheben. Nun ist aber die Absorption der verwendeten Röntgenstrahlung ($\text{Cu K}\alpha$) in Eis sehr gering. Es wurde daher bei der Auswertung auf eine Brechungskorrektur verzichtet. Der durch Absorption selbst entstehende Fehler kann immer dann vernachlässigt werden, wenn man genügend dünne Präparate benutzt und sich bei der Berechnung der Gitterparameter auf Linien beschränkt, deren Glanzwinkel Θ größer als 60° ist. Wie STRAUMANIS und Mitarbeiter in einigen Aufsätzen ²³⁾ gezeigt haben, erfüllt man diese Bedingung für höchste Präzision, wenn der Präparatdurchmesser 0,2mm nicht übersteigt. Bei Eispulver steht man nun bei der Verwendung derart dünner Proben vor besonderen Schwierigkeiten. In den bisher veröffentlichten Arbeiten über die Gitterparameter von Eis wurden Röntgenreflexe bis höchstens $\Theta = 60^\circ$ zur Auswertung herangezogen, da die höheren Reflexe sehr schwach sind. Um mit der Methode von STRAUMANIS genaue Resultate zu erzielen, benötigt man nun allerdings Reflexe mit $\Theta > 60^\circ$. Es mußten also von vornherein lange Belichtungszeiten in Kauf genommen werden, um diese Reflexe ausmessen zu können. Bei dünneren Proben werden die Belichtungszeiten entsprechend länger sein. Durch Vorversuche stellte es sich heraus, daß bei dem benutzten Eispulver eine Präparatdicke von 0,3mm sowohl den Ansprüchen an die Genauigkeit als auch an eine vernünftige Belichtungsdauer genügt. Die Auswertung dieser Filme, die mit Proben von 0,3mm und 0,2mm Durchmesser aufgenommen wurden, brachte keinen meßbaren Unterschied in den Glanzwinkeln, so daß noch bei Durchmessern von 0,3mm die Linienverschiebung durch Absorption vernachlässigt werden konnte. Einen nicht geringen Vorteil experimenteller Art bietet dieser etwas größere Durchmesser jedoch für

die Herstellung der Proben.

Als Röntgenstrahlung wurde bei den Eisaufnahmen gefilterte Cu-K α -Strahlung verwendet. Die Röntgenröhre (von der Firma C.M.Müller; Hamburg) wurde bei einer Spannung von 30 KV und 25mA Röhrenstrom betrieben. Die Belichtungsdauer lag bei durchschnittlich 7 Stunden. Während eines Versuches wurde das Eispräparat um ca. 90 Grad hin und her geschwenkt. Dabei konnte in der Kamera ein Druck von etwa $5 \cdot 10^{-5}$ Torr aufrecht erhalten werden.

Der Verbrauch an flüssigem Helium ist stark von der Versuchstemperatur abhängig. Aus Fig.11 kann man den Verlauf dieser Abhängigkeit ablesen. Dargestellt ist eine mittlere Kurve aus den einzelnen Meßpunkten. Hierzu sei noch bemerkt, daß der Heliumverbrauch aufgrund neuerer Erkenntnisse bei der Verdampfertechnik ²⁴⁾ wesentlich gesenkt werden kann.

Es wurden von -70°C an Röntgenaufnahmen von Eispulver im Temperaturabstand von durchschnittlich 10 Grad gemacht. Nur bei den Temperaturen unter -200°C konnte der Abstand auf 20 Grad vergrößert werden, da hier nur noch geringe Änderungen der Gitterparameter auftreten. Für höhere Temperaturen als -70°C eignet sich die Methode nicht mehr so gut, da dann infolge der Wärmebewegung die Reflexe mit $\Theta > 60^{\circ}$ zu schwach werden (siehe Anhang).

Bei jeder Temperatur wurden mindestens zwei Aufnahmen gemacht. Im Bereich zwischen -100°C und -150°C - hier hatten POST und Mitarbeiter eine Anomalie des Parameters a festgestellt - wurden bis zu vier Aufnahmen bei einer Temperatur hergestellt. Um festzustellen, ob die Herstellung des Eispulvers die Gitterparameter beeinflusst, wurden auch eine Reihe von Aufnahmen mit Eis-

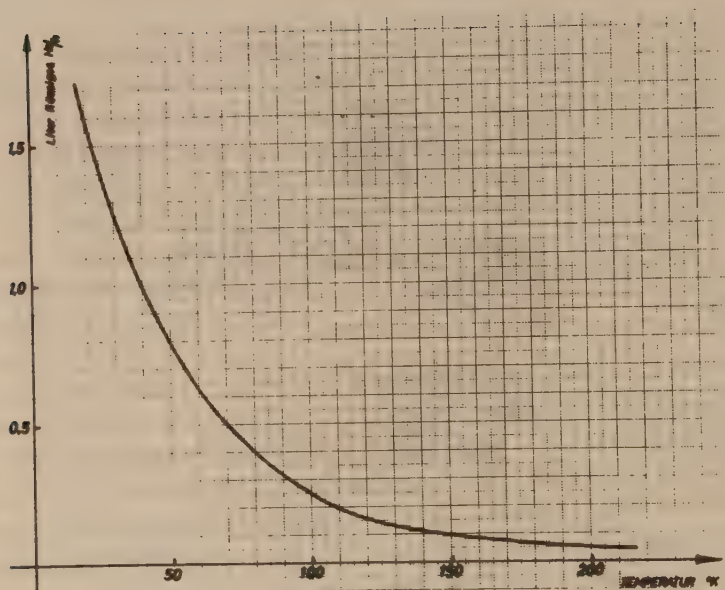


Fig.11

Heliumverbrauch in Abhängigkeit von der
Temperatur

pulver gemacht, das durch Pulverisieren von Eis im Mörser (siehe 2.5) gewonnen war. Es konnten keine systematischen Unterschiede beim Vergleich entsprechender Parameterwerte festgestellt werden, wenn dabei berücksichtigt wird, daß bei der Ausmessung der zuletzt genannten Filme die Genauigkeit wegen der größeren Körnigkeit des Präparates geringer ist.

4. Ergebnisse und Auswertung

Es mußten die für diese Arbeit wesentlichen Reflexe mit $\Theta > 60^\circ$ noch indiziert werden. Die dafür notwendige Rechenarbeit wurde auf der IBM 650 Rechenmaschine ausgeführt. Dabei wurden die von LA PLACA und POST gefundenen Gitterparameter bei -160°C

$$\begin{aligned} a &= 4,496 \text{ \AA} \text{ oder } a^* = 0,2568 \text{ \AA}^{-1} \\ c &= 7,323 \text{ \AA} \text{ oder } c^* = 0,1365 \text{ \AA}^{-1} \end{aligned}$$

in die bekannte Formel

$$\frac{\sin^2 \Theta_{hkl}}{\lambda^2} = 1/4(h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^*b^* \cos \delta^* + 2hla^*c^* \cos \beta^* + 2klb^*c^* \cos \alpha^*)$$

eingesetzt. Da Eis I im hexagonalen System kristallisiert, hat man noch $\alpha^* = \beta^* = 90^\circ$ und $\delta^* = 60^\circ$ zu setzen. Für die Wellenlängen der Röntgenstrahlen gelten die Werte Cu K $\alpha_1 = 1,5405 \text{ \AA}$ und Cu K $\alpha_2 = 1,5444 \text{ \AA}$. Mit Hilfe der von DIETRICH ²⁵⁾ angegebenen Rechenprogramme X8 und X14 wurden nun für alle möglichen Kombinationen der Indizes h, k und l die entsprechenden Glanzwinkel Θ_{hkl} berechnet. Die nach Größe geordneten Winkel Θ_{hkl} stellten eine gute Möglichkeit dar, durch Vergleich mit den gemessenen Glanzwinkeln der unbekannten Reflexe eine erste Indizierung dieser Reflexe durchzuführen. Geprüft wurde die Richtigkeit dieser Indizierung, indem nun umgekehrt die Gitterparameter aus den Glanzwinkeln Θ_{hkl} dieser neu indizierten Reflexe und der schon bekannten Linien - Angaben über die Indizierung der Debye-Scherrer Linien von Eis I finden sich bei BERTIE ²⁶⁾ und DOWELL ²⁷⁾ - berechnet wurden. Innerhalb der Meßgenauigkeit mußten die so berechneten Gitterparameter übereinstimmen.

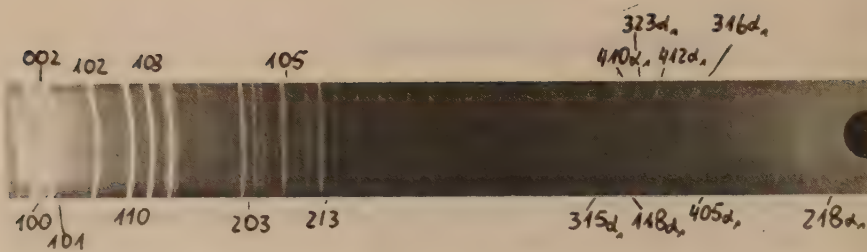


Fig.12

Debye-Scherrer Diagramm von Eis I

Aus Fig.12 kann man die Indizes für die wichtigsten Linien ansehen. Diese Abbildung zeigt ferner, daß die ersten Linien von 100 bis 103 stark überbelichtet sind. Bei der Berechnung des genauen Filmdurchmessers wurde daher auf diese Linien verzichtet. Zur Bestimmung der Durchstoßungspunkte des Primärstrahls wurden auf der einen Seite die Reflexe 203; 105; 213. und auf der anderen die Reflexe $315\alpha_1$; $410\alpha_1$; $118\alpha_1$; $323\alpha_1$; $412\alpha_1$; $405\alpha_1$; $316\alpha_1$; und $218\alpha_1$ benutzt. aus der letzten Gruppe von Reflexen wurden dann die Gitterparameter berechnet. Für diese Reflexe ist $\theta > 60^\circ$ (z.B. $315\alpha_1: \theta \approx 62^\circ$ und $218\alpha_1: \theta \approx 82^\circ$).

Um subjektive Fehler bei der Ausmessung der Linien weitgehendst zu vermeiden, wurde jeder Film im Abstand von einigen Monaten noch einmal vermessen. Die Lage der einzelnen Linien selbst wurde bei diesen Messungen jeweils mehrfach bestimmt. Aus der Reproduzierbarkeit der Einzelmessungen, die völlig unabhängig voneinander durchgeführt wurden, konnte der absolute Fehler der Einzelmessung auf maximal 0,02mm abgeschätzt werden. Diese Angabe wird durch folgende Überlegung unterstützt. Bei den für die Berechnungen wichtigen Reflexen ($\theta > 60^\circ$)

beträgt die Linienbreite 0,25 bis 0,35mm. Als genaue Lage der Linie wird nun mit Hilfe des Meßuhrmaßstabes (siehe 2.6) die Mitte des Reflexes bestimmt. Da bei diesen "Rückstrahlreflexen" die Linienmitte mit dem Schwärzungsmaximum zusammenfällt, - die Verschiebung dieses Maximums durch Absorption der Röntgenstrahlen am Präparat kann hier vernachlässigt werden - ist es möglich, die Lage einer Linie auf $\pm 0,02\text{mm}$ genau zu messen (die Mitte einer Strecke läßt sich leicht mit einem Fehler von höchstens $\pm 5\%$ der Gesamtlänge abschätzen).

Der Glanzwinkel einer Linie berechnet sich nun aus mindestens zehn solcher Einzelmessungen durch reine Differenzbildungen. Das gilt für jeden Film gesondert. Da bei jeder Meßtemperatur mindestens zwei Filme vorliegen, erhält man den Glanzwinkel einer Linie aus mindestens zwanzig Einzelmessungen. Im Mittel kann man daher den absoluten Fehler $\Delta\theta$ des Glanzwinkels θ mit maximal $\Delta\theta = \pm 0,01$ Grad angeben. Es zeigt sich darüber hinaus, daß innerhalb dieser Fehlergrenzen die Werte von zwei Filmen, die bei gleicher Temperatur des Präparates belichtet wurden, übereinstimmen.

Die Gitterparameter wurden aus den so ermittelten Glanzwinkeln der acht gemessenen Reflexe mit $\theta > 60^\circ$ berechnet. Dabei wurden alle Kombinationen dieser acht Reflexe benutzt. Jeder Parameterwert ergibt sich daher als Mittelwert von mindestens $2 \cdot 28 = 56$ Einzelrechnungen (pro Film hat man 28 Einzelrechnungen). Aus der Schwankung dieser 56 Einzelwerte um einen Mittelwert erhält man für den relativen Fehler der Gitterparameter maximal $\Delta a/a = \Delta c/c = 1 \cdot 10^{-4}$. Für die Temperaturen größer als -100°C stimmt dieser maximale Fehler mit der tatsächlichen Unsicherheit der Parameter überein. Bei den tieferen Temperaturen liegt der relative Fehler bei etwa $5 \cdot 10^{-5}$, weil hier die Meßgenauigkeit größer ist (siehe 3.3).

In Tabelle 3 sind diese Mittelwerte der Gitterparameter von Eis I für die verschiedenen Temperaturen angegeben. Die letzte Spalte enthält das daraus berechnete Achsenverhältnis c/a . Die Fig.13 und Fig.14 geben dieses Ergebnis noch einmal graphisch wieder.

Tabelle 3

Gitterparameter und Achsenverhältnis von Eis I
bei tiefen Temperaturen

Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	a ($\text{\AA}$)	c ($\text{\AA}$)	c/a
- 70,0	4,5123	7,3465	1,6281
- 87,0	4,5102	7,3420	1,6279
-100,0	4,5068	7,3362	1,6278
-111,0	4,5045	7,3322	1,6278
-125,0	4,5014	7,3284	1,6280
-130,0	4,5010	7,3280	1,6281
-135,0	4,5002	7,3271	1,6282
-143,0	4,5000	7,3254	1,6279
-149,0.	4,4992	7,3250	1,6281
-155,6	4,4991	7,3248	1,6281
-160,5	4,4990	7,3241	1,6279
-172,0	4,4978	7,3229	1,6281
-182,2	4,4980	7,3226	1,6280
-185,5	4,4977	7,3220	1,6279
-203,2	4,4976	7,3217	1,6279
-223,7	4,4970	7,3205	1,6279
-248,0	4,4967	7,3198	1,6278
-255,0	4,4969	7,3201	1,6278

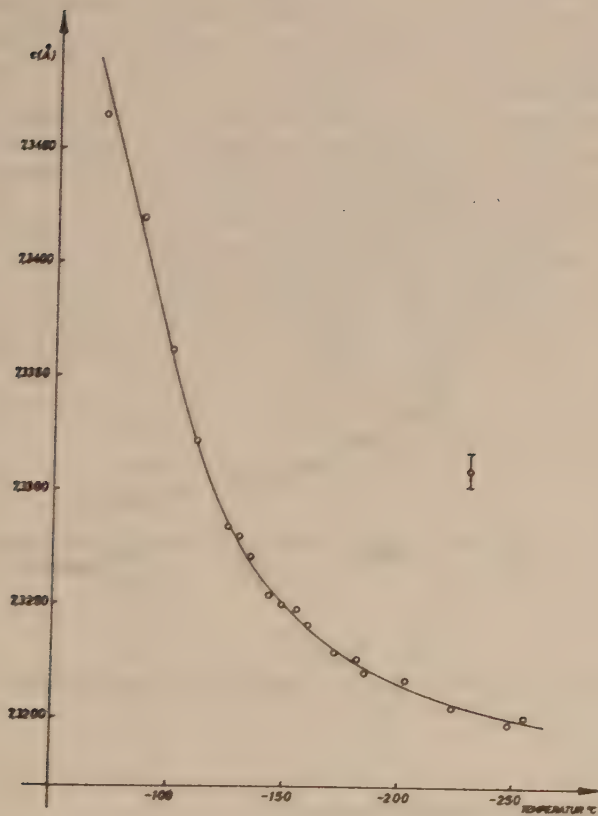


Fig.13

Gitterparameter c als Funktion der Temperatur

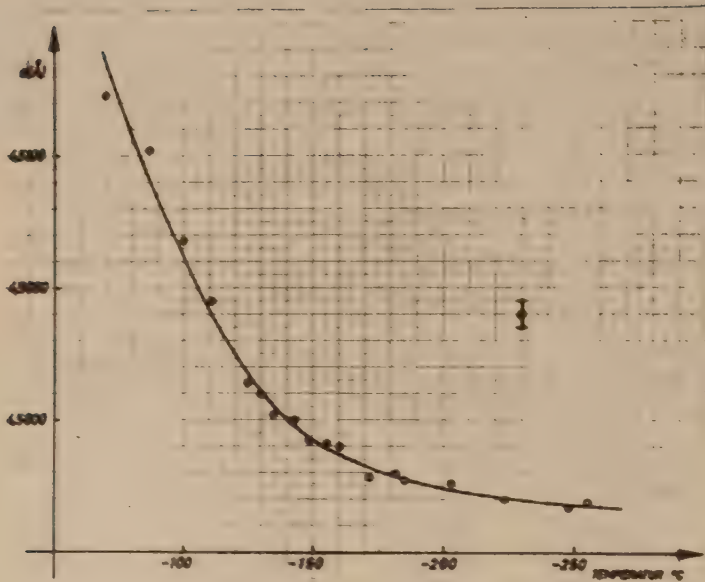


Fig.14

Gitterparameter a als Funktion der Temperatur

5. Diskussion des Ergebnisses

Zunächst soll das in Fig.13 und Fig.14 dargestellte Meßergebnis mit den bisher veröffentlichten Werten verglichen werden. Betrachtet man dabei zuerst die älteren Messungen (siehe Tabelle 1), so ist eine gute Übereinstimmung mit den Werten von MEGAW festzustellen. Völlig unverständlich erscheint das Ergebnis von VEGARD und HILLESUND. Bei den von BLACKMAN und LISGARTEN veröffentlichten Parametern bei -110°C weicht besonders der Wert für a bemerkenswert von dem in der vorliegenden Arbeit erhaltenen ab. In dem Aufsatz von LONDSDALE ⁴⁾ bestimmen gerade die

beiden zuletzt erwähnten Angaben die Berechnungen und Schlußfolgerungen über lineare Ausdehnungskoeffizienten und Dichte von Eis bei verschiedenen Temperaturen. BUTKOVICH ²⁸⁾ wies dabei zu Recht auf die systematischen Unterschiede zwischen den direkten Messungen des Ausdehnungskoeffizienten von Eis I ¹¹⁾ und den Angaben bei LONDSDALE hin. Es ist unwahrscheinlich, daß die linearen Ausdehnungskoeffizienten mit fallender Temperatur größer werden, wie bei LONDSDALE angegeben wird. Daher darf angenommen werden, daß die Parameterwerte, die VEGARD und HILLESUND und BLACKMAN und LISGARTEN angegeben haben, fehlerhaft sind.

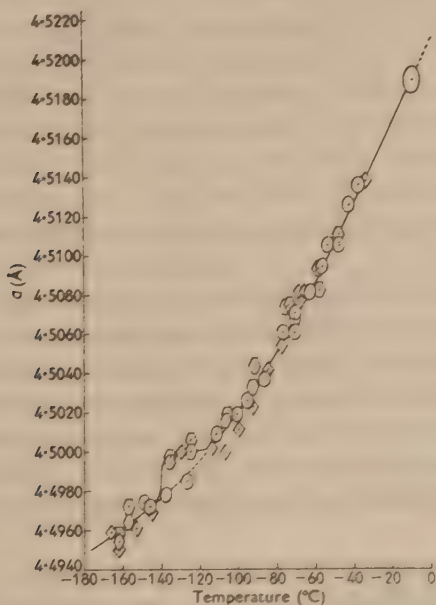


Fig. 2

Reproduktion aus der Arbeit von
LA PLACA und POST

Ein Vergleich der vorliegenden Arbeit mit der von LA PLACA und POST zeigt im allgemeinen Übereinstimmung, die jedoch in einigen Punkten einzuschränken ist. Die von LA PLACA und POST gefundene Anomalie des Parameters a zwischen -100°C und -130°C konnte nicht bestätigt werden, obwohl gerade in diesem Temperaturbereich besonders viele Messungen gemacht worden sind. Betrachtet man in diesem Zusammenhang Fig.2 der Arbeit von LA PLACA und POST (siehe Abbildung Seite 35) genauer, so scheint es, daß die Anomalie auch etwas willkürlich in die Ergebnisse hinein-interpretiert worden ist. Die Unsicherheit in den Meßwerten dieser Autoren ist bei -160°C besonders groß. Wählt man hier die größeren Parameterwerte als die richtigen, so hebt sich die Anomalie von selbst heraus, und die neue "mittlere" Kurve zeigt eine gute Übereinstimmung mit den Werten der vorliegenden Arbeit. Die Temperaturabhängigkeit des Parameters c stimmt in beiden Arbeiten gut überein, besonders wenn man bei LA PLACA und POST in Fig.1 den Meßwert bei -180°C der eingezeichneten Kurve zugrunde legt.

In Tabelle4 sind die berechneten Werte für die linearen Ausdehnungskoeffizienten und die Dichte von Eis I bei verschiedenen Temperaturen zusammengestellt.

α_a und α_c sind dabei die Ausdehnungskoeffizienten senkrecht bzw. parallel zur c -Achse. Die Gitterparameter sind aus den Kurven der Fig.13 und Fig.14 interpoliert worden. Der Berechnung der Dichte liegen die Zahlen:

Molekulargewicht von H_2O : $M=18,0160$

Lohschmidt'sche Zahl : $L=6,02486 \cdot 10^{23}$

(Cohen, Du Mond 1956)

zugrunde. Diese Dichten sind theoretische Werte. Sie gelten streng nur für den idealen Kristall.

Tabelle 4

Linearer Ausdehnungskoeffizient und Dichte ρ
von Eis I bei tiefen Temperaturen

Temp. (°C)	a(Å)	α_a	c(Å)	α_c	ρ (g/cm ³)
- 80	4,5108	51·10 ⁻⁶	7,3438	53·10 ⁻⁶	0,9243
-100	4,5062	41·10 ⁻⁶	7,3360	42·10 ⁻⁶	0,9272
-120	4,5025	28·10 ⁻⁶	7,3298	25·10 ⁻⁶	0,9295
-140	4,5000	14·10 ⁻⁶	7,3261	14·10 ⁻⁶	0,9310
-160	4,4987	9·10 ⁻⁶	7,3240	10·10 ⁻⁶	0,9318
-180	4,4979	5·10 ⁻⁶	7,3225	7·10 ⁻⁶	0,9323
-200	4,4974	3·10 ⁻⁶	7,3215	5·10 ⁻⁶	0,9327
-220	4,4971	2·10 ⁻⁶	7,3208	4·10 ⁻⁶	0,9329
-240	4,4969	1·10 ⁻⁶	7,3202	3·10 ⁻⁶	0,9330
-260	4,4968		7,3198		0,9331

Wie man erkennt, entfällt hier die bei LA PLACA und POST unerklärliche Anomalie von α_a zwischen -120°C und -140°C. Die Werte zeigen eine gute Übereinstimmung mit den direkten Messungen (siehe Tabelle 5). Daß bei -250°C kein negativer Koeffizient, wie bei JACOB und ERK ¹¹⁾ auftritt, mindert die Übereinstimmung nicht, da in diesem Temperaturbereich, wo nur noch geringe Änderungen in der Größe der Parameter auftreten, ein solcher negativer Koeffizient im Bereich der Genauigkeit liegt

Wie ferner aus Tabelle 4 zu entnehmen ist, existiert zwischen α_a und α_c kein Unterschied, der außerhalb der Meßgenauigkeit läge. Bemerkenswert ist, daß das Achsenverhältnis auch bei den tiefsten Temperaturen den Idealwert 1,633 nicht erreicht. Das kann bedeuten, daß entweder die O-O Abstände parallel zur c-Achse geringer sind als in anderen Richtungen, oder daß die Tetraederwinkel geringfügig (nur 0,05°) vom

Idealwert abweichen. Da bezüglich der Bindungsrichtungen an den O-Atomen senkrecht zur c-Achse Spiegelsymmetrie herrscht, besteht nach BRILL ¹⁾ für die Richtigkeit der ersten Möglichkeit die größere Wahrscheinlichkeit, weil dabei Anordnungen entstehen können, die die Bindung parallel zur c-Achse leicht verstärken.

Tabelle 5

Linearer Ausdehnungskoeffizient α von
Eis I aus direkten Messungen ¹¹⁾

Temperatur (°C)	$\alpha \cdot 10^6$
0	52,7 ^{a)} ; 55 ^{b)}
- 80	39 ^{b)}
-100	33,9 ^{a)} ; 33 ^{b)}
-140	23 ^{b)}
-180	12 ^{b)}
-200	0,8 ^{a)} ; 8 ^{b)}
-250	-6,1 ^{a)}

a) JACOB und ERK

b) POWELL

B. Über den Piezoeffekt an Eis I

1. Problematik

Zeigt ein Kristall Piezoeffekt, so muß er eine polare Achse besitzen. Setztman voraus, daß im Eis die Wassermoleküle erhalten bleiben, so ist eine Struktur mit polarer Achse denkbar. Schematisch kann eine solche Anordnung der H_2O -Moleküle in einer Ebene entsprechend Fig.15 dargestellt werden.

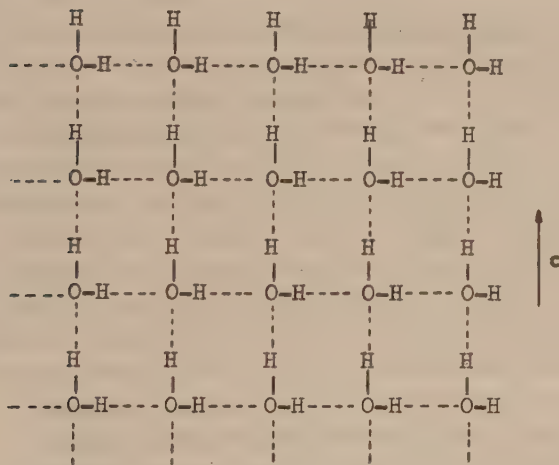


Fig.15

Schematische Darstellung einer idealen polaren Eisstruktur

Die durch Punktierung angedeuteten Bindungen haben eine Länge von $1,76 \text{ \AA}$, während die restlichen H-O Bindungen einen Abstand von $1,0 \text{ \AA}$ haben.

Der experimentelle Nachweis von Piezoelektrizität bei Eis I-Kristallen würde also eine in bezug auf die Wasserstoffatome "geordnete" Kristallstruktur anzeigen. Im Widerspruch dazu steht zunächst die experimentelle Tatsache, daß Eis I eine von Null verschiedene Nullpunktsentropie besitzt ⁶⁾, denn daraus folgte PAULING ⁷⁾ gerade, daß die Wasserstoffatome im Eis statistisch verteilt sind. Die Beugungsexperimente mit Neutronen ⁸⁾⁹⁾ bestätigen direkt das PAULING'sche "half hydrogen model". Es besteht allerdings noch die Möglichkeit, daß eine ursprünglich vorhandene polare Struktur durch die Neutronenbestrahlung selbst zerstört wurde.

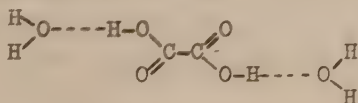
Eine weitere Stützung erfährt die Hypothese von PAULING durch Experimente zur elektrischen Leitfähigkeit, zur Dispersion der Dielektrizitätskonstanten und zur Selbstdiffusion von Protonen in Eis. Die Theorie zur Erklärung dieser Versuche geht von der Annahme einer großen Beweglichkeit der Protonen im Eis aus. Man unterscheidet dabei nach BJERRUM ²⁹⁾ zwischen "Rotations- und Translationssprüngen" der Protonen. Für die Rotations-sprünge, die eine Änderung der Dipolrichtung des H_2O -Moleküls im Eis bewirken, ergibt sich nach GRÄNICHER ³⁰⁾ eine Aktivierungsenergie von 13,5 Kcal/mol. Die Relaxationszeit dieser Protonenübergänge wird mit höherer Temperatur kürzer. Die Translationssprünge, die zur Bildung von H_3O^+ und OH^- Ionen führen, werden durch einen Tunneleffekt, der praktisch keine Aktivierungsenergie benötigt, erklärt.

Jeder dieser Protonenübergänge steht, wenn man ihn einzeln betrachtet, im Widerspruch zu den BERNAL-FOWLER Regeln (siehe Einleitung). Translations- und Rotations-sprünge hintereinander auf dieselbe Molekülkette im Eisgitter angewendet, heben jedoch diesen Widerspruch wieder auf. Nach GRÄNICHER ³⁰⁾³¹⁾ kann man

mit diesen charakteristischen Gitterfehlern im Eiskristall eine in sich geschlossene Theorie der elektrischen Leitfähigkeit und der Dispersion der Dielektrizitätskonstanten angeben, die mit den Experimenten übereinstimmt. EIGEN, DE MAEYER und SPATZ ³²⁾ bestätigen zusätzlich durch direkte Messungen der Protonenbeweglichkeit in Eis diese Theorie.

Die Translations-sprünge von Protonen zwischen neutralen H_2O -Molekülen gehen nach RIEHL ³³⁾ auf Grund von Messungen der Selbstdiffusionskonstanten für Protonen in Eis so schnell vor sich, daß kein meßbarer Beitrag zur Gesamtrelaxationszeit vorhanden ist. Die Gesamtrelaxationszeit ist hier, wie bei der elektrischen Leitfähigkeit, die Summe aus der Relaxationszeit der Rotationssprünge $\tau_{rot.}$ und der der Translations-sprünge $\tau_{trans.}$. Als Zahlenwert gibt RIEHL für $\tau_{trans.}$ 10^{-11} sec. an. Derselbe Autor folgert aus Versuchen bei tiefen Temperaturen, daß die Protonenbeweglichkeit mit abnehmender Temperatur noch zunimmt. Das letzte Ergebnis steht allerdings im Widerspruch zu Experimenten über Protonenresonanzen in Eis ³⁴⁾ 35) 36). Danach strebt die Linienbreite der Protonenresonanzlinien mit sinkender Temperatur einem Wert zu, der ruhenden Protonen entspricht.

RIEHL folgert weiterhin, daß ganz allgemein bei Wasserstoffbrückenbindungen die Protonen mit ähnlichen Frequenzen wie beim Eis oszillieren. Diese Aussage widerspricht mit Sicherheit dem experimentellen Befund. Neutronenbeugungsversuche müßten nämlich im Falle der Oszillation immer zwei halbe H-Atome auf der Verbindungslinie der O-Atome zeigen, wie dies beim Eis gefunden wurde. Das ist jedoch keineswegs der Fall. So ist z.B. beim Dihydrat der Oxalsäure



das H-Atom in der Wasserstoffbrücke eindeutig lokalisiert, obwohl der Abstand O-H---O, also die Bindungslänge, in diesem Fall mit 2,52 Å sogar beträchtlich unter der des Eises mit 2,76 Å liegt.

Obwohl insbesondere die RIEHL'sche Ansicht es unwahrscheinlich macht, bei Eis einen Piezoeffekt nachzuweisen, zumindest bei Temperaturen nahe dem Gefrierpunkt, gibt es doch eine Reihe von Veröffentlichungen, in denen über die Existenz eines solchen Effektes berichtet wird. Von den neueren dieser Arbeiten seien hier die von KUMM,³⁷⁾ ROSSMANN³⁸⁾ und DEUBNER, HEISE und WENZEL³⁹⁾ angeführt. KUMM benutzt zum Nachweis des Piezoeffektes die Methode von GIEBE und SCHEIBE⁴⁰⁾. Als Präparat dienen ihm kleine Reifkristalle. Über die spezielle Ausführung und Empfindlichkeit der Versuche und über die Genauigkeit des Ergebnisses sind leider keine Angaben gemacht worden. In den beiden anderen Arbeiten wurde die BERGMANN'sche Stimmgabelmethode (siehe 2.2) gewählt. ROSSMANN weist damit an selbst hergestellten, unverzwilligten großen Eiskristallen einen bemerkenswert starken Piezoeffekt nach. Der Effekt soll um etwa eine Zehnerpotenz größer sein als beim Turmalin. DEUBNER und Mitarbeiter züchteten ihre Kristalle aus leicht unterkühltem Wasser. Die plättchenförmigen bis 1mm starken Kristalle (die Plättchenoberfläche ist senkrecht zur c-Achse) zeigen einen Effekt mit einer piezoelektrischen Konstanten von maximal $d_{33}=5 \cdot 10^{-8}$ CGS-Einheiten. Bemerkenswert dabei ist, daß die Autoren ein Verschwinden des Effektes im Laufe von zwei bis drei Tagen beobachten, wenn man den Kristall bei -20°C aufbewahrt.

Man könnte annehmen, daß diese zeitliche Abnahme der Piezoelektrizität direkt die Protonenbewegung zur Ursache hat, wobei in dem ursprünglich polaren Kristall durch

die Protonenbeweglichkeit eine statistische Anordnung der Wasserstoffatome erreicht wird. Allerdings müßte die Relaxationszeit der Protonensprünge dann wesentlich größer als 10^{-11} sec. sein. Trifft diese Annahme zu, so müßte es möglich sein, auf Grund der Ergebnisse der Protonenresonanzversuche über die Beweglichkeit der H-Atome bei tiefen Temperaturen eine Grenztemperatur anzugeben, so daß für alle Temperaturen unter dieser Grenztemperatur ein polarer Eiskristall stabil bliebe.

Es gibt nun aber auch eine Anzahl von sehr sorgfältigen Experimenten zum Piezoeffekt an Eis, die negativ ausgefallen sind. Hierzu gehören die Arbeiten von HETTICH und SCHEEDE ⁴¹⁾, MASON und OWSTON ⁴²⁾, STEINEMANN ⁴³⁾ und ROSSBERG und MAGUN ⁴⁴⁾. Diese Autoren benutzen alle die Methode von GIEBE und SCHEIBE, die mit Pulverpräparaten arbeitet. Lediglich STEINEMANN zieht bei seinen Versuchen auch die BERGMANN'sche Stimmgabelmethode mit heran. Allerdings hat er dafür nur eine recht unempfindliche Apparatur zur Verfügung; die Grenze der Empfindlichkeit liegt bei $5 \cdot 10^{-8}$ CGS-Einheiten. Die Messungen von DEUBNER können damit also nicht widerlegt werden. Die auffällige Aufteilung des Ergebnisses nach den Nachweismethoden - GIEBE und SCHEIBE-Methode ergibt keinen Effekt; BERGMANN'sche Methode ergibt einen Effekt^{*)} - legt es nahe, den Grund für die gegensätzlichen Resultate in einer der Methoden selbst zu suchen. Da nach den oben erwähnten Überlegungen über die Anordnung und Beweglichkeit der H-Atome im Eis die Ergebnisse, die mit der BERGMANN'schen Methode erzielt wurden, zweifelhaft erscheinen, soll im folgenden diese Methode genauer untersucht werden.

Im Anschluß an das Ergebnis von DEUBNER bestand jedoch die Möglichkeit, bei tiefen Temperaturen einen polaren Eiskristall stabil zu halten. Daher wurde die

^{*)} Die Arbeit von KUMM ist hierbei nicht berücksichtigt worden.

Apparatur gleich für verschiedene tiefe Temperaturen ausgelegt. Allerdings bietet die Züchtungsmethode bei DEUBNER wenig Wahrscheinlichkeit für die Herstellung polarer Kristalle, denn es ist kaum anzunehmen, daß sich gerade bei einer großen Wachstumsgeschwindigkeit der Kristalle (3 bis 5mm/sec. senkrecht zur c-Achse) die "geordnete" Struktur ausbildet. Dagegen verdient das Verschwinden des Piezoeffektes mit der Zeit besonderes Interesse (siehe oben).

2. Experimentelles

2.1 Züchtung der Kristalle

Zur Züchtung der Eiskristalle wurde nach der von DEUBNER und Mitarbeitern angegebenen Methode verfahren. Das dabei benutzte Wasser hatte eine Leitfähigkeit von ca. $1 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Es wurde durch dreifache Destillation in einer Quarzapparatur gewonnen. Etwa ein Liter von diesem Wasser wurde dann in einem Glasgefäß auf -2°C bis $-2,5^{\circ}\text{C}$ unterkühlt. Das Kältebad, in dem diese Abkühlung stattfand, hatte eine Temperatur von -10°C . Um im Wasser gleichmäßig dieselbe Temperatur zu haben, wurde gut umgerührt. Danach wurde das Glasgefäß mit dem unterkühlten Wasser aus dem Kältebad genommen. Nachdem ein kleines Eiseinkriställchen als Kristallisationskeim mit der Wasseroberfläche in Berührung gekommen war, wuchsen von diesem Keim ausgehend plättchenförmige Eiskristalle bis an den Rand des Gefäßes. Die Dicke dieser Kristalle schwankt zwischen 0,5mm und 1mm. Die Oberfläche hat eine dendritische Struktur. Aus einem Züchtungsprozeß dieser Art konnten fünf bis zehn Kristallexemplare gewonnen werden, die dann bei vier verschiedenen Temperaturen (-11°C , -20°C , -78°C , -195°C) in Glasgefäßen aufbewahrt wurden.

Wie bei DEUBNER zeigte sich im polarisierten Licht, daß die c-Achse bei diesen Kristallen senkrecht auf der Plattenoberfläche steht.

2.2 Die BERGMANN'sche Stimmgabelmethode

1935 wurde von BERGMANN ⁴⁵⁾ eine dynamische Methode zum Nachweis der Piezoelektrizität an Kristallen angegeben, die den direkten Effekt benutzt. Mit Hilfe einer Stimmgabel wird danach die zu untersuchende Substanz zwischen zwei Elektroden in erzwungene elastische Schwingungen versetzt. Dabei wird der metallische Stiel der Gabel als die eine Elektrode direkt auf den Kristall gesetzt. Die zweite Elektrode wird durch die isolierte metallische Unterlage des Kristalls gebildet. Ist der Kristall dabei so orientiert, daß eine seiner polaren Achsen in Richtung der Stimmgabelachse zu liegen kommt, so erzeugen die Druckschwankungen der schwingenden Stimmgabel an den Elektroden piezoelektrische Ladungsschwankungen in der Frequenz der Gabel. Diese Ladungsschwankungen können dann über entsprechende Verstärker optisch oder akustisch einer Messung zugänglich gemacht werden. Wie man leicht einsieht, hängen Genauigkeit und Empfindlichkeit dieser Methode sehr stark von der Art der Erregung der Stimmgabel und von der mehr oder weniger störungsfreien Verstärkung der piezoelektrischen Ladungsschwankungen ab.

2.3 Spezielle Ausführung der Nachweismethode

Für die eigenen Versuche wurde eine Stimmgabel mit einer Frequenz von 440 Hz benutzt. Das Gewicht der Gabel beträgt 300p. Es handelt sich dabei um ein Experimentier-

gerät der Firma Phywe. Die Stimmgabel wurde vertikal in ein Stativ fest eingespannt. Lediglich parallel zur Achse der Gabel konnten durch eine Schraubvorrichtung definierte Bewegungen ausgeführt werden. Da bei dem Gewicht der Gabel die Auflagefläche am Stiel von ca. 20mm^2 für die dünnen Eiskristalle zu klein war - die Kristalle zerbrachen leicht -, wurde eine flache, zylindrische Messingelektrode von 1,5mm Höhe und 20mm Durchmesser so an den Stiel angelötet, daß die Stimmgabelachse senkrecht auf der kreisrunden Oberfläche der Elektrode stand. Diese Vergrößerung der Auflagefläche hatte noch einen weiteren Vorteil. Weil nämlich die zu untersuchenden Eiskristalle keine sehr ebene Oberfläche haben, war anzunehmen, daß der elektrische Kontakt zwischen Kristall und Elektrode schlecht ist. Die größere Elektrodenfläche gab nun die Möglichkeit, durch mehr Auflagestellen den elektrischen Kontakt zu verbessern. Entscheidend unterstützt wurde diese Maßnahme dadurch, daß eine dünne Folie von reinem Indium zwischen Kristall und Elektrode gelegt wurde. Da Indium auch bei tiefen Temperaturen plastisch bleibt, gleicht diese Folie unter dem Druck der Stimmgabel die Unebenheiten der Eisoberfläche aus, und man erzielt einen guten Kontakt zwischen Eiskristall und Elektrode. An Vorversuchen mit Quarzkristallen konnte gezeigt werden, daß durch diese Indiumfolie die Stärke des Effektes wesentlich verbessert werden konnte. Aus dem gleichen Grunde wurde auch die zweite Elektrode, auf die der Kristall zur Messung gelegt wird, mit einer Indiumfolie bedeckt.

Zur Aufzeichnung der piezoelektrischen Ladungsschwankungen wurde der Philips-Oszillograph GM 5662/02 benutzt. Die Stimmgabelelektrode wurde dabei an die Erdbuchse des Oszillographen gelegt, während die zweite Elektrode über einen für 440 Hz selektiven Vorverstärker (100-fache Verstärkung) mit den Y-Platten der Oszillographenröhre verbunden war. Man muß für diese Zuleitungen besonders gut abgeschirmte Kabel verwenden, da sonst der

eigentliche Effekt leicht durch stets vorhandene Störfelder, die zum Teil mitverstärkt werden, zugedeckt werden kann.

Bei den ersten Versuchen mit dieser Apparatur wurde die Stimmgabel mechanisch durch Anschlagen in Schwingungen versetzt. Es stellte sich bald heraus, daß diese Art der Stimmgabelerregung einem genauen Studium der Vorgänge nicht genügt, da durch die stets veränderte Schwingungsamplitude der Stimmgabel keine Beobachtung reproduzierbar war. Es mußte daher eine Anordnung aufgebaut werden, die es gestattet, die Stimmgabel auf elektromagnetischem Wege reproduzierbar zu Schwingungen anzuregen. Fig. 16 zeigt schematisch den Aufbau der nun vollständigen Versuchsapparatur.

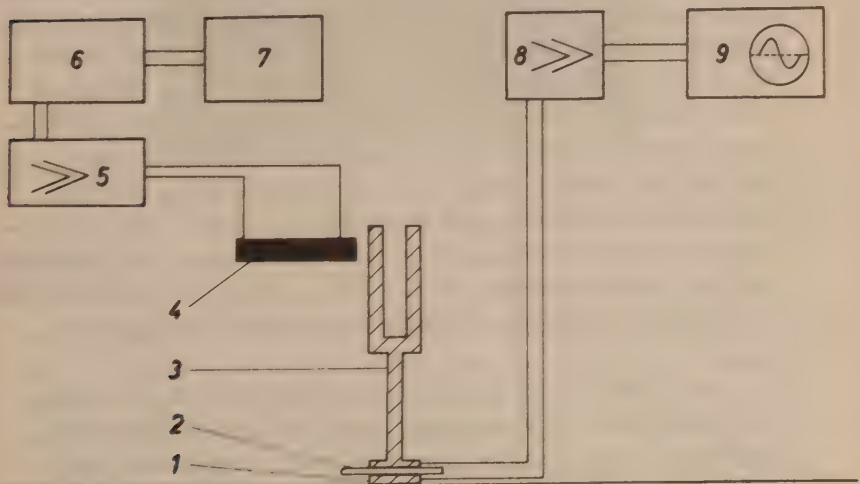


Fig.16 Schematischer Aufbau der Versuchsapparatur zum Nachweis von Piezoelektrizität

Zu Fig.16

- | | |
|-----------------------|------------------------|
| 1 Elektrode | 6 Tone Burst Generator |
| 2 Kristall | 7 RC-Generator |
| 3 Stimmgabel | 8 Vorverstärker |
| 4 Spule | 9 Oszillograph |
| 5 Leistungsverstärker | |
-

Von einem Frequenzgenerator (7) wird die Resonanzfrequenz der Stimmgabel (3) über einen Leistungsverstärker (5) auf die Spule (4) gegeben. Der Eisenkern dieser Spule konnte direkt an die Stimmgabel herangebracht werden. Fig.17 zeigt die praktische Ausführung dieser Anordnung. Mit Hilfe einer Schwalbenschwanzführung konnte der Abstand zwischen Spule und Stimmgabel genau eingestellt werden. Auf diese Art war es möglich, die Stimmgabel in ihrer Eigenfrequenz anzuregen. Die Schwingungsamplitude konnte einmal durch den Abstand Stimmgabel-Spule und zum anderen durch elektronische Verstärkung der Oszillatorfrequenz reguliert werden. Da das magnetische Wechselfeld der Spule die eigentliche Messung der piezoelektrischen Ladungsschwankungen an der Kristalloberfläche empfindlich stört, sollte die Spulenanordnung nur zur kurzzeitigen Anregung der Stimmgabel dienen. Mit der gedämpften Eigenschwingung der Gabel, die nach dem Abschalten des Wechselstromes in der Spule einsetzt, wurden dann die Beobachtungen über Piezoelektrizität durchgeführt.

Das Abschalten des Spulenstromes stellt allerdings eine besondere Schwierigkeit dar. Bei den meisten der gebräuchlichen Schalter benötigt der Abschaltvorgang selbst eine bestimmte, in der Länge variierende Zeitspanne. Während dieser Zeit wird der Kontakt in unkontrollierbarer Weise mehrfach unterbrochen und wiederhergestellt. Für die Stimmgabelerregung bedeutet dies, daß die Amplitude der frei schwingenden Gabel nicht zu reproduzieren ist, d.h. je nach Abschaltvorgang hat die frei schwingen-

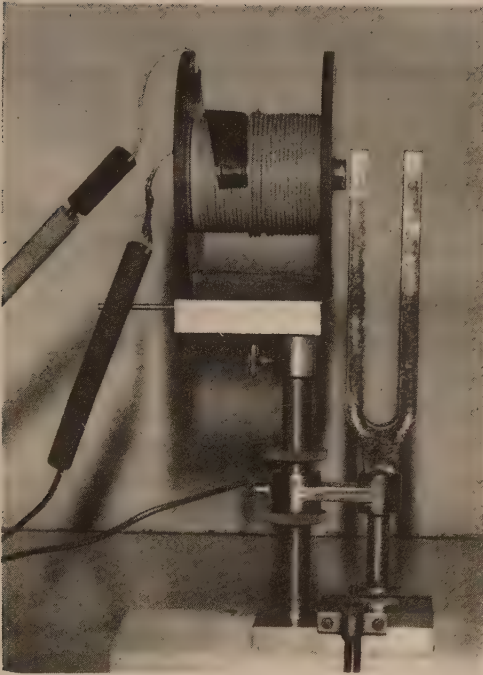


Fig.17 (siehe Text)

de Stimmgabel eine andere Anfangsamplitude. Mit Hilfe eines "Tone Burst Generators" der Firma General Radio Company konnte diese Schwierigkeit behoben werden. Das Gerät gestattet es nämlich, eine zwischen 1 und 164 genau einstellbare Anzahl von Oszillatorschwingungen auf die Spule zu geben. Eine solche, nun genau definierte Stimmgabelerregung kann nach einer ebenfalls einstellbaren Pause, in der die Gabel ihre gedämpfte Schwingung durchführt, wiederholt werden. Mit dieser Anordnung müßte also die eventuell vorhandene Piezoelektrizität eines Kristalles als gedämpfte Sinusschwingung auf dem Oszillographen-

schirm zu beobachten sein. Um die für Messungen an Eiskristallen notwendigen Temperaturen aufrecht zu erhalten, konnte die Stimmgabel mit der Spule in einer Kühltruhe aufgestellt werden. Die Temperatur in der Kühltruhe betrug -20°C .

3. Messungen und Diskussion des Ergebnisses

Durch erste Orientierungsmessungen mit einem planparallelen Quarzkristall wurde die Empfindlichkeit der Apparatur geprüft. Es stellte sich heraus, daß Piezomoduli von $1 \cdot 10^{-9}$ CGS noch gut nachweisbar sein müßten. Entsprechende Versuche mit ebenen Glasplatten, deren Dicke zwischen 0,1 mm und 2 mm schwankte, zeigten keine Störeffekte, so daß angenommen werden konnte, daß die Methode auch für sehr schwache piezoelektrische Effekte geeignet ist.

Die nun folgenden Messungen an Eiskristallen zeigten wechselhafte Ergebnisse. Mit dem größeren Teil der untersuchten Kristalle konnten die Beobachtungen von DEUBNER und Mitarbeitern bestätigt werden. Die stärksten Effekte entsprachen dabei einer piezoelektrischen Konstanten von $5 \cdot 10^{-8}$ CGS. Bei den restlichen Kristallen wurde kein Effekt festgestellt. Überraschend war, daß der positive oder negative Ausfall einer solchen Messung bei einigen Kristallen von ihrer Lage zwischen den Elektroden abhing, d.h. ein Effekt wurde nicht an jeder Stelle des Kristalles beobachtet. Diese Erscheinung konnte man allerdings noch dadurch erklären, daß die Oberfläche der Kristalle nicht eben ist. Es bestand dabei die Möglichkeit, daß zwei oder mehrere Kristallplättchen übereinander gewachsen waren, wobei die polaren Achsen entgegengesetzte Richtung hatten. Unerklärlich blieb dagegen

zunächst die Beobachtung, daß ein Effekt innerhalb von ca. 10 bis 15 Minuten immer dann verschwand, wenn man den Kristall während dieser Zeit unter der schwingenden Stimmgabel liegen ließ. An einer anderen Stelle des selben Kristalles konnte jedoch danach weiterhin der Effekt beobachtet werden.

Die von DEUBNER beobachtete langsame Abnahme des Effektes von Kristallen, die bei -20°C aufbewahrt werden, konnte nur zum Teil bestätigt werden. Es zeigte sich nämlich überraschend, daß die Abklingzeit von der Häufigkeit abhing, mit der man den Kristall unterdessen auf Piezoelektrizität untersuchte, d.h. die Haltbarkeit des Effektes hing davon ab, wie oft der Kristall unter die schwingende Stimmgabel zu liegen kam. Je seltener ein Kristall auf seinen Effekt hin überprüft wurde, um so länger blieb er "piezoelektrisch". So konnte bei Kristallen, die ungestört bei -20°C aufbewahrt wurden, noch nach zehn Tagen ein unveränderter Effekt beobachtet werden. Dieselben Beobachtungen wurden dann an Kristallen gemacht, die bei den Temperaturen -11°C , -78°C , -195°C aufbewahrt blieben. Es zeigte sich dabei anhand von mehreren Meßreihen, daß die Temperatur keinen Einfluß auf die Beständigkeit des Effektes hat.

Da ferner im Gegensatz zur Theorie der Piezoelektrizität die Größe des Effektes eher umgekehrt proportional als proportional von der Kristalldicke abhing, mußte angenommen werden, daß hier ein Piezoeffekt nur vorge-täuscht wird.

Die Richtigkeit dieser Annahme wurde dann durch folgende Versuche bewiesen. Bei der systematischen Suche nach möglichen Störeffekten konnte nämlich ein etwa ebenso starker Effekt wie bei den Eiskristallen mit Hilfe von Papier und Kunststoff-Folien erzeugt werden. Dabei wurden diese sicher nicht piezoelektrischen Materialien an

Stelle der Eiskristalle zwischen die Elektroden gelegt. Die entsprechenden Versuche mit Glas waren negativ ausgefallen. Eine Erklärung konnte also nur in der gegenüber Glas weichen und biegsamen Beschaffenheit von Papier und Kunststoff gesucht werden. Nun stellen die beiden Elektroden einen Kondensator dar, dessen Kapazität je nach Art und Beschaffenheit des eingeschobenen Dielektrikums durch die Stimmgabelschwingungen mehr oder weniger stark schwankt, da sich der Plattenabstand mit der Frequenz der schwingenden Gabel verändert. Diese Kapazitätsschwankungen werden am Oszillographenschirm angezeigt und täuschen einen Piezoeffekt vor.

Damit erklärt sich auch die Beobachtung, daß ein Eiskristall, bei dem an einer Stelle der Effekt verschwunden ist, an einer anderen Stelle weiterhin einen Effekt anzeigt. An künstlich planparallel gemachten Eiskristallen konnte in Übereinstimmung mit dem eben gesagten nie ein Effekt nachgewiesen werden.

Die beschriebenen Versuche zeigen eindeutig, daß der BERGMANN'schen Methode, Piezoelektrizität bei Kristallen nachzuweisen, prinzipiell Grenzen in der Empfindlichkeit gesetzt sind. Bei Piezomoduli, die kleiner als $5 \cdot 10^{-8}$ CGS sind, kann ein positives Meßergebnis nicht mehr in jedem Falle eindeutig interpretiert werden, da mögliche Störeffekte in die gleiche Größenordnung fallen. Wendet man trotzdem die Stimmgabelmethode mit hoher Empfindlichkeit an, so hat man vorher den Einfluß der oben beschriebenen Ursachen dieser Störeffekte genau abzuschätzen. Bei weichen oder unebenen Materialien sind die genannten Kapazitätsänderungen größer als bei ebenen und harten Proben. Außerdem hängt die Größe dieses Effektes von der Dielektrizitätskonstanten des betreffenden Materials ab. Letzteres wurde durch Versuche mit Glimmer bestätigt.

Wie bei den Eiskristallen nahm auch bei Glimmer die Stärke des Effektes unter der schwingenden Stimmgabel schnell ab. Der Grund für diese Erscheinung ist nach dem vorangegangenen darin zu suchen, daß die anfangs noch locker zusammenhängenden Glimmer-Folien unter dem Druck der Stimmgabelschwingungen aufeinandergepreßt werden und so einer Deformation immer größeren Widerstand entgegenzusetzen. Entsprechend läßt sich nun auch das Verschwinden des Effektes bei den Eiskristallen erklären. Die geringen Unebenheiten der Kristalloberfläche ermöglichen hier zu Beginn der Untersuchung eine relativ große Schwankung des Elektrodenabstandes und damit einen meßbaren Effekt. Bleibt der Kristall dann weiter den Druckschwankungen der Stimmgabel ausgesetzt, so gleichen sich die Unebenheiten der Oberfläche aus, und die Kapazitätsänderungen werden für die Apparatur unmeßbar klein. Da auf Grund der angegebenen Experimente auch mit der BERGMANN'schen Stimmgabelmethode kein Piezoeffekt an Eis nachzuweisen ist, darf angenommen werden, daß unter den beschriebenen Umständen ein solcher Effekt bei Eis nicht existiert.

Zur Züchtung eines polaren Eiskristalles besteht noch die Möglichkeit, die Züchtungstemperatur sehr tief - etwa auf der Temperatur des flüssigen Heliums - zu halten, da eine eventuell gebildete polare Eisstruktur unter diesen Bedingungen stabil ist (siehe oben). Man müßte zu diesem Zweck H_2O -Moleküle auf einen Eiskristall (als Keim) auftreffen lassen, der sich auf tiefer Temperatur befindet. Abgesehen von den erheblichen experimentellen Schwierigkeiten, die der Aufbau eines solchen Versuches verursachen würde, erhebt sich die Frage, ob auf dem sicher nicht polaren Eiskeim ein polarer Kristall wachsen wird. Da dies zweifelhaft ist - bei Temperaturen unter $-140^{\circ}C$ erhält man durch Kondensation von Wasserdampf amorphes Eis - wurde im Rahmen dieser Arbeit von der Realisierung eines entsprechenden Versuches abgesehen.

Anhang

Änderung der Röntgenreflexintensität mit der Temperatur bei Eis I

Zu einer näheren Diskussion der Größe der Änderung der Reflexintensität mit der Temperatur sollen die Ergebnisse einer Arbeit von ZAJAC ⁴⁶⁾ über die Wärmebewegung im Eis benutzt werden. Man kann zunächst von einem Beitrag der H-Atome zur Intensität der Reflexmaxima absehen, da der Atomfaktor von Wasserstoff um rund eine Zehnerpotenz kleiner ist als der von Sauerstoff (z.B. konnte der reine "Wasserstoffreflex" 004 auf den Debye-Scherrer Aufnahmen nicht beobachtet werden). Die Intensität der Reflexmaxima, die vom Sauerstoffgitter herrühren, wird durch den Debye'schen Wärmefaktor e^{-2M} reduziert. Dabei gilt

$$2M = 16\pi^2 \frac{\sin^2 \Theta}{\lambda^2} \overline{u^2}$$

Hier ist $\overline{u^2}$ das mittlere Quadrat der Auslenkung eines O-Atoms aus der Ruhelage. ZAJAC erhält für $\sqrt{\overline{u^2}}$ bei verschiedenen Temperaturen folgende Werte:

Temp.(°C)	-10	-20	-30	-40	-50	-60	-70	-80	-90
$\sqrt{\overline{u^2}}$ (Å)	0,208	0,202	0,198	0,194	0,190	0,187	0,183	0,179	0,175

Betrachtet man nun einen Reflex mit $\Theta \approx 70^\circ$, so kann man im Temperaturbereich zwischen -10°C und -90°C den Quotienten $\sin^2 \Theta / \lambda^2 = 0,38$ als konstant ansehen, da die Schwankung hier maximal 5% beträgt ($\lambda = 1,5405 \text{ Å}$). Für einen solchen Reflex erhält man für den Debye'schen Wärmefaktor e^{-2M} die Werte:

Temp.(°C)	-10	-20	-30	-40	-50	-60	-70	-80	-90
e^{-2M}	0,073	0,088	0,094	0,106	0,116	0,124	0,136	0,148	0,160

Im betrachteten Temperaturbereich ändert sich also die Reflexintensität um ca. 10%, wenn sich die Temperatur um 10 Grad ändert. Die Reflexe mit $\Theta > 60^\circ$ sind daher oberhalb -70°C auf den Debye-Scherrer Aufnahmen zu schwach, um sie mit den oben angegebenen Methoden ausmessen zu können.

Zusammenfassung

Im ersten Teil der Arbeit werden Experimente beschrieben, aus denen die Gitterparameter a und c von Eis I für Temperaturen zwischen -70°C und -260°C mit einer relativen Genauigkeit von $1 \cdot 10^{-4}$ bestimmt wurden. Als Meßmethode lag das Debye-Scherrer Verfahren mit asymmetrischer Filmanordnung den Versuchen zugrunde. Zusätzlich werden die linearen Ausdehnungskoeffizienten parallel und senkrecht zur c -Achse und die Dichte von Eis bei verschiedenen Temperaturen angegeben. Das Ergebnis stimmt mit den direkten Messungen der Ausdehnungskoeffizienten gut überein. Die Ergebnisse früherer Untersuchungen werden diskutiert.

Im zweiten Teil werden Versuche über die Piezoelektrizität bei Eis I beschrieben. Die unter besonderen Bedingungen hergestellten Eiskristalle wurden mit der BERGMANN'schen Stimmgabelmethode untersucht. Der in der Literatur veröffentlichte Piezoeffekt solcher Eiskristalle konnte nicht bestätigt werden. Dagegen wurde gezeigt, daß ein durch die Nachweismethode selbst auftretender Störeffekt einen Piezoeffekt vortäuscht. Daran anschließend werden die Anwendungsmöglichkeiten der BERGMANN'schen Methode diskutiert. Eine noch verbleibende Möglichkeit, polare Eiskristalle zu züchten, wird angedeutet.

Literaturverzeichnis

- 1) R.BRILL Angew.Chem. 74 (1962) 895
Angew.Chem.intern.Edit. 1 (1962) 563
- 2) G.ZIEGLER Dissert. Stuttgart 1962
- 3) P.W.BRIDGMAN J.Chem.Phys. 3 (1935) 597; 5 (1937) 964
- 4) K.LONSDALE Proc.Roy.Soc. 247 (1958) 424
- 5) I.D.BERNAL, R.H.FOWLER J.chem.Phys. 1 (1933) 515
- 6) W.F.GIAUQUE, I.F.STOUT J.Amer.chem.Soc. 58 (1936) 1144
- 7) L.PAULING J.Amer.chem.Soc. 57 (1935) 2680
- 8) E.O.WOLLAN, W.L.DAVIDSON, C.G.SHULL Phys.Rev. 75 (1949)
1348
- 9) S.W.PETERSON, H.A.LEVY Acta Cryst. 10 (1957) 70
- 10) S.LA PLACA, B.POST Acta Cryst. 13 (1960) 503
- 11) G.DANTEL Z.f.Phys. 166 (1962) 115
M.JACOB, S.ERK Wiss.Abh.Phys.Techn.Reichs. 12 (1929)
302
- D.POWELL Proc.Roy.Soc. 247 (1958) 464
- 12) "The precision determination of lattice parameters"
Acta Cryst. 13 (1960) 818 ff.
- 13) W.PARRISH, E.CISNEY Phil.Techn.Runds. 10 (1948/49) 203
- 14) J.KLEMS Norelco Rep. 6 (1959) 82
- 15) M.E.STRAUMANIS Z.f.Phys. 98 (1936) 461
- 16) G.KLIPPING Kältetechn. 13 (1962) 250
Chem.Ing.Techn. 36 (1964) 430
- 17) G.KLIPPING, D.VETTERKIND, G.WALENTOWITZ Cryog. 1965
- 18) H.B.SACHSE Proc.Symp.Temp.Sci.Ind. 3 (1962) 347
- 19) H.WEYERER Z.f.angew.Phys. 6 (1954) 419
- 20) R.W.G.WYCKOFF Crystall Structures
- 21) R.MOONEY Acta Cryst. 1 (1948) 162
- 22) M.E.STRAUMANIS Acta Cryst. 8 (1955) 654
- 23) M.E.STRAUMANIS J.appl.Phys. 20 (1949) 726; 23 (1952) 330
Analyt.Chem. 25 (1953) 700
- 24) priv. Mitteilg. von Herrn Dr.G.KLIPPING
- 25) H.DIETRICH Z.f.Phys. 115 (1961) 470
- 26) J.E.BERTIE, L.D.CALVERT, E.WHALLEY J.chem.Phys. 38 (1963)
840

- 27) L.G.DOWELL,A.P.RINFREST Nature 188 (1960) 1144
- 28) T.R.BUTKOVICH J.appl.Phys. 30 (1959) 350
- 29) N.BJERRUM K.Dan.Vid.Selsk.mat.fys.Medd. 27 (1951) 56
- 30) H.GRÄNICHER Phys.kond.Mat. 1 (1963) 1
- 31) H.GRÄNICHER Z.f.Krist. 110 (1958) 432
- 32) M.EIGEN,L.DE MAEYER,H.CH.SPATZ Ber.d.Bunsenges.f.phys.
Chem. 68 (1965) 19
- 33) N.RIEHL Trans.New.York Acad.of Sci. 27 (1965) 772
- 34) N.BLÖMBERGEN,E.M.PURCELL,R.V.POUND Phys.Rev. 73
(1948) 679
- 35) K.KUME,R.HOSHINO J.phys.Soc.Japan 16 (1961) 290
- 36) B.V.ROLLIN Nature 158(1946)669;159(1947)201;160(1948)477
- 37) E.KUMM Arch.f.Meteor. A3 (1951) 382
- 38) F.ROSSMANN Experienta 6 (1950) 182
- 39) A.DEUBNER,R.HEISE,K.WENZEL Naturwiss. 47 (1960) 600
- 40) E.GIEBE,A.SCHEIBE Z.f.Phys. 33 (1925) 760
- 41) A.HETTICH,A.SCHEEDE Z.f.Phys. 50 (1928) 254
- 42) B.I.MASON,P.G.OWSTON Phil.Mag. 43 (1952) 911
- 43) S.STEINEMANN Experienta 9 (1953) 135
- 44) D.ROSSBERG,S.MAGUN Naturwiss. 44 (1957) 59
- 45) L.BERGMANN Phys.Zeitschr. 36 (1935) 31
- 46) A.ZAJAC Diss.Polytechnic Inst.Brooklyn (1957)

Lebenslauf

Am 19. September 1936 wurde ich, Armin Tippe, als Sohn des Studienrates Ernst Tippe und seiner Ehefrau Ursula Tippe, geb. Dedekind, in Potsdam geboren.

Von 1942 bis 1950 besuchte ich die Grundschule in Potsdam, Allrode (Harz) und Blankenburg (Harz). Anschließend ging ich auf die Oberschule in Blankenburg, wo ich 1954 die Reifeprüfung ablegte. Im selben Jahr siedelte ich nach West-Berlin über und bestand 1955 die Prüfung zur Anerkennung der Reifeprüfung in der Bundesrepublik und West-Berlin.

Vom Wintersemester 1955/56 an studierte ich Physik an der Freien Universität Berlin. Das Vordiplom habe ich 1958 abgelegt. Unter der Leitung von Prof. Dr. R. Honerjäger fertigte ich dann eine Diplomarbeit über das Thema "Paramagnetische Elektronenresonanz des Mn^{++} Ions im Kristall $MnSiF_6 \cdot 6H_2O$ " an. 1962 habe ich die Diplomprüfung abgelegt.

Danach arbeitete ich unter der Leitung von Prof. Dr. R. Brill an der vorliegenden Dissertation im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft.

